

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİSTİREN VE POLİKAPROLAKTON İLE MODİFİYE EDİLEN AHŞABIN
YAPAY DIŞ ORTAM KOŞULLARINA VE MANTAR ÇÜRÜKLÜĞÜNE KARŞI
DAYANIM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mert BABACAN

Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı

KASIM 2018

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİSTİREN VE POLİKAPROLAKTON İLE MODİFİYE EDİLEN AHŞABIN
YAPAY DIŞ ORTAM KOŞULLARINA VE MANTAR ÇÜRÜKLÜĞÜNE KARŞI
DAYANIM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Mert BABACAN
(162081904)**

Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Mahmut Ali ERMEYDAN

KASIM 2018

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 162081904 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Mert BABACAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "Polistiren ve Polikaprolakton ile Modifiye Edilen Ahşabın Yapay Dış Ortam Koşullarına ve Mantar Çürüklüğüne Karşı Dayanım Özelliklerinin İncelenmesi" adlı yüksek lisans tezini aşağıda belirtilen jüri üyelerinin önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Dr. Öğr. Üyesi Mahmut Ali ERMEYDAN**.....
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Eylem DİZMAN TOMAK**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Yakup AYKUT**
Uludağ Üniversitesi

Savunma Tarihi : 22 Kasım 2018

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi/...../.....

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Mert BABACAN

İmzası:

X X X X X

ÖNSÖZ

“Polistiren ve Polikaprolakton ile Modifiye Edilen Ahşabın Yapay Dış Ortam Koşullarına ve Mantar Çürüklüğüne Karşı Dayanım Özelliklerinin İncelenmesi” adlı bu çalışma Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu çalışmanın hazırlanmasında, bana bilgi desteğiyle her daim yardımcı olan, beni yetiştiren, ahşap modifikasyon yöntemlerini ve tekniklerini sevdiren ve bu yolda ilerlememde beni teşvik eden ve tüm kariyerim boyunca her zaman örnek alacağım danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Mahmut Ali ERMEYDAN’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

1160578 nolu Üç yeni kimyasal odun modifikasyonu yönteminin yapay dış ortam koşullarına ve mantar çürüklüğüne karşı dayanım özelliklerinin incelenmesi adlı TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirdiğim bu çalışma için TÜBİTAK’a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini esirgemeyen, birikimlerinden yararlandığım sayın hocam Doç. Dr. Eylem DİZMAN TOMAK’a saygılarımı sunar, teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarımnda beni hep destekleyip yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım.

Kasım 2018

Polimer Mühendisi Mert BABACAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Motivasyon ve Amaç	1
1.2 Ahşabın Makromoleküler Yapısı	2
1.2.1 Selüloz.....	5
1.2.2 Hemiselüloz	5
1.2.3 Lignin	6
1.2.4 Ekstraktif Maddeler.....	6
1.3 Ahşap Malzemenin Özellikleri.....	7
1.3.1 Ahşap malzemenin fiziksel özellikleri.....	7
1.3.2 Ahşap malzemenin mekanik özellikleri.....	7
1.3.3 Ahşap malzemenin kimyasal özellikleri	8
1.4 Ahşap Malzemenin Kullanım Tercihleri.....	8
1.4.1 Ahşap malzemelerin olumlu özellikleri	8
1.4.2 Ahşap malzemelerin olumsuz özellikleri.....	9
1.5 Ahşap Malzemenin Kullanım Alanları	9
1.6 Endüstriyel Boyuttaki Ahşap Modifikasyon Yöntemleri.....	9
1.6.1 Asetilasyon.....	10
1.6.2 Furfurilasyon modifikasyonu	11
1.6.3 DMDHEU modifikasyonu	11
1.7 Ahşap Modifikasyonlarında Yeni Yöntemler	12
2. LİTERATÜR ÖZETİ	14
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1 Materyal Temini ve Örnek Hazırlama.....	20
3.2 Sarıçam Örneklerinde Modifikasyon Yöntemleri	21
3.2.1 Tosilasyon ön işlemi	21
3.2.2 Polistiren modifikasyonu	22
3.2.3 Polikaprolakton modifikasyon işlemi	24
3.2.4 Çözücü kontrol örneklerinin hazırlanması	25
3.2.4.1 Piridin+DMF işlemi	25
3.2.4.2 DMF işlemi	25
3.3 Mantar Çürüklük Testleri	26
3.3.1 İstatistiksel Yöntemler	28

3.4 Yüzey Analizleri.....	28
3.4.1 UV yaşlandırma testi.....	28
3.4.2 Temas açısı ölçümleri	30
3.4.3 Renk ölçümü	30
3.4.4 Yüzey pürüzlülük ölçümü.....	30
3.4.5 ATR-FTIR analizi	31
3.4.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	31
3.5 Fiziksel Analizler	31
3.5.1 Ağırlık ve hacim artış değerleri	31
3.5.2 Şişme (S) ve daralma katsayısı (ASE) testi	32
3.5.3 Su alma ve yıkanmayla madde kaybı hesaplamaları	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
4.1 Modifikasyon işlemleri, ağırlık ve hacim değişimleri:	34
4.2 Boyutsal stabilite ve su iticiliği testleri	35
4.2.1 Şişme ve boyutsal stabilite (ASE).....	35
4.2.2 Su alma ve yıkanmayla madde kaybı test sonuçları	36
4.3 Hızlandırılmış UV-Yaşlandırma Testi Sonuçları.....	38
4.3.1 Renk değişimleri	38
4.3.2 Yaşlandırma sonucu makroskopik bulgular.....	39
4.3.3 Yüzey pürüzlülüğü.....	44
4.3.4 Temas açısı sonuçları	45
4.3.5 ATR - FTIR.....	47
4.3.6 Morfolojik değişimler	49
4.4 Mantar Çürüklük Testi Sonuçları.....	50
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	55
6. KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ.....	64

KISALTMALAR

AGE	: Glisidil eter
AGU	: Anhidroglukoz
AKBV	: Acetyler Kenis BV
ASE	: Anti swelling efficiency (Daralma katsayısı)
ATR	: Attenuated total reflectance
BVA	: Basit varyans analiz
CP	: <i>Coniophora puteana</i>
CV	: <i>Coriolus versicolor</i>
DHDMI	: Dihidroksimetilmidazolidinon
DMDHEU	: Dimetilol dihidroksil etilen üre
DMF	: Dimetilformamid
DOT	: Disodyum oktaborat tetrahidrat
FSC	: Forest Stewardship Council
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre
IGE	: Izopropil glisidil eter
L.B	: <i>Lenzites betulina</i>
L.S	: <i>Laetiporus sulphureus</i>
MMA	: Metil metakrilat
O.G.M.	: Orman Genel Müdürlüğü
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
UV	: Ultraviyole
WPG	: Weight percantage gain (Yüzde ağırlık artışı)
YMK	: Yıkanma ile madde kaybı

SEMBOLLER

°C	: Santigrat Derece
atm	: Atmosfer
C	: Karbon
CH	: Karbonhidrojen
cm	: Santimetre
cm³	: Santimetreküp
dk.	: Dakika
g	: Gram
Hg	: Civa
l	: Litre
L	: Açıklık-koyuluk
a	: Kırmızılık-yeşillik
b	: Sarılık-mavilik
m³	: Metreküp
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
mmHg	: Milimetre civa
Mw	: Molekül ağırlığı
N/mm²	: Newton/milimetrekare
NaBH₄	: Sodyumborhidrür
OH	: Hidroksit
S	: Şişme
sa	: Saat
TsCl	: Tosilklorür
µm	: Mikrometre
nm	: Nanometre

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1: Modifikasyon sonrası ağırlık ve hacim değişimleri	34
Çizelge 4.2: Modifikasyon sonrası yüzey pürüzlülüğü testi sonuçları	44
Çizelge 4.3: UV öncesi örnekelerin 30 sn süresinde temas açısı farkları(%).....	46
Çizelge 4.4: UV sonrası örnekelerin 30 sn süresinde temas açısı farkları(%).....	47
Çizelge 4.5: <i>C. puteana</i> mantarına maruz bırakılan örneklerin ağırlık kayıpları ve rutubet değerleri(%)	52
Çizelge 4.6: <i>C. versicolor</i> mantarına maruz bırakılan örneklerin ağırlık kayıpları ve rutubet değerleri(%)	54

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Ağaç gövdesinin enine kesiti (Miller, 1999).....	4
Şekil 1.2: Ahşabın yapısal hiyerarşisi (Burgert vd., 2015).....	4
Şekil 1.3: Selülozun kimyasal yapısı.....	5
Şekil 1.4: Hemiselülozun örnek kimyasal yapısı.....	5
Şekil 1.5: Ligninin yaklaşık kimyasal yapısı.....	6
Şekil 1.6: Odun modifikasyonunda yeni yöntemler	12
Şekil 2.1: Esmer ve beyaz çürüklük mantarlarına maruz bırakılmış modifiye Japon çamı örneklerinin mantar çürüklük sonrası ağırlık kayıpları, Kartal vd. (2004).	14
Şekil 2.2: IGE ile modifiye edilmiş Çin köknarı ve akçaağaç örneklerinin esmer (L.S) ve beyaz (L.B) çürüklük mantarlarına maruz bırakılması sonucu ortaya çıkan ağırlık kayıpları. Eterlenmiş odunun UV ışık testi sonrası sarılık indeksindeki değişimler.	16
Şekil 3.1: Sarıçam örnekleri ve proxxon marka kesim aleti.....	20
Şekil 3.2: Tosilasyon reaksiyon işlemi	21
Şekil 3.3: Hücre çeperleri içinde stiren polimerizasyonunun şematik gösterimi (Ermeydan vd., 2014).....	22
Şekil 3.4: Stiren reaksiyon işlemi	23
Şekil 3.5: Polikaprolakton reaksiyon işlemi	24
Şekil 3.6: Mantar deneyi için seçilen örnekler	27
Şekil 3.7: Besiyer çözeltilerinin hazırlanışı	27
Şekil 3.8: Petri içinde gelişen mantar örnekleri.....	28
Şekil 3.9: UV yaşlandırma öncesi hazırlanan örnekler	29
Şekil 3.10: UV yaşlandırma test cihazı.....	29
Şekil 3.11: Renk ölçüm cihazı	30
Şekil 3.12: Pürüzlülük ölçüm cihazı.....	31
Şekil 4.1: Modifikasyon sonrası hacimsel şişme (%) grafiği	35
Şekil 4.2: Modifiye örneklerin (ASE) Daralma katsayısı (%) grafiği.....	36
Şekil 4.3: Modifikasyon sonrası Su alım oranı (%) grafiği.....	37
Şekil 4.4: Modifikasyon sonrası %Yıkama ile madde kaybı grafiği.....	37
Şekil 4.5: 672 saat sonucu L* değeri değişimi	38
Şekil 4.6: 672 saat sonucu a* değeri değişimi.....	38
Şekil 4.7: 672 saat sonucu b* değeri değişimi.....	39
Şekil 4.8: Pridin + DMF grubu 672 saat UV boyunca yüzey değişimleri.....	41
Şekil 4.9: DMF grubu 672 saat UV boyunca yüzey değişimleri.....	41
Şekil 4.10: Tosilasyon grubu 672 saat UV boyunca yüzey değişimleri.....	42
Şekil 4.11: Polistiren grubu 672 saat UV boyunca yüzey değişimleri	42
Şekil 4.12: Polikaprolakton grubu 672 saat UV boyunca yüzey değişimleri	43
Şekil 4.13: Referans grubu 672 saat UV boyunca yüzey değişimleri	43
Şekil 4.14: UV öncesi örneklerin temas açısı(°) sonuçları.....	46

Şekil 4.15: UV sonrası örneklerin temas açısı(°) sonuçları.....	47
Şekil 4.16: Yapay yaşlandırma (UV) öncesi ve sonrası referans-solvent kontrol (a) ve modifikasyon örneklerinin (b) FTIR spektrası.....	48
Şekil 4.17: Yapay yaşlandırma sonrası örneklerin SEM görüntüleri	50
Şekil 4.18: <i>C. puteana</i> mantarına maruz bırakılan örneklerin ağırlık kayıplarındaki değişimler (%).....	51
Şekil 4.19: <i>C. versicolor</i> mantarına maruz bırakılan örneklerin ağırlık kayıplarındaki değişimler (%).....	53



POLİSTİREN VE POLİKAPROLAKTON İLE MODİFİYE EDİLEN AĞŞABIN YAPAY DIŞ ORTAM KOŞULLARINA VE MANTAR ÇÜRÜKLÜĞÜNE KARŞI DAYANIM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Lignoselülozik malzemelerin mikrobiyolojik bozunması doğadaki en önemli proseslerden biridir. Lignoselülozik bir malzeme olan ahşapta gelişen mikroorganizmaların aktiviteleri, ahşabın yoğunluğunu, mekanik gücünü ve estetik kalitesini olumsuz yönde etkilediği için kullanım esnasında problemler çıkartmakta ve ekonomik değerini düşürmektedir. Diğer yandan dış ortamda kullanılan ahşapta UV ışınlarının kısa sürede yüzeydeki lignini bozduğu ve ahşabın rengini griye çevirerek istenmeyen bir durum oluşturduğu bilinmektedir. Odun koruma alanında uzun zamandır kullanılan geleneksel metotlar ve emprenye maddeleri biyodegradasyonu engellemede ve ahşabın korunmasında iş görüyor olsalar dahi, bu metal bazlı kimyasalların birçoğu toksik özellikte olup, ahşaptan zaman içinde yıkanabilmektedir. Gelişen dünyamızda daha etkili, çevreye dost ve yıkanma özelliği göstermeyen kalıcı/kararlı yöntemlerin geliştirilmesine her zaman ihtiyaç duyulmaktadır. Bahsedilen bazı geleneksel ahşap emprenye maddeleri, su ve yağ bazlı olmak üzere inorganik bakır, krom, arsenik tuzları, bor türevleri, klorlü fenolikler gibi kimyasalları içermektedir. Son yıllarda özellikle çevresel kaygılar ve yıkanma problemi gibi sebeplerle geleneksel emprenye maddelerinin kullanımlarında kısıtlamalara gidilmiştir. Kimyasal modifikasyon olarak tanımlanan ve ahşap malzeme içindeki polimerlerin hidroksil gruplarıyla reaksiyonu amaçlayan alternatif odun koruma yöntemleri de son yıllarda artan bir ivmeyle hem laboratuvar çalışmalarında hem de sanayi ölçeğinde uygulanmaktadırlar. Asetilleme, furfurilasyon ve dimetilol dihidroksil etilen üre (DMDHEU) gibi kimyasal modifikasyon yöntemleri kullanılarak üretilen ahşap malzemeler günümüzde ticari öneme sahiptir. Diğer yandan yeni, daha etkili ve daha ucuz yöntemlerin geliştirilmesi ve optimizasyon çalışmaları sürmektedir.

Bu çalışmada, iki farklı yöntemle kimyasal modifiye edilmiş sarıçam odunu örneklerinin yapay dış ortam koşullarına ve mantar çürüklüğüne karşı performansını araştırmak amaçlanmaktadır. Bu iki kimyasal yöntem genel hatlarıyla ladin odun örneklerinin modifikasyonu olarak bildirilmiş olup, yöntemlerin temel prensibi hidrofobik özellikte ki stiren ve ϵ -kaprolakton monomerlerinin ahşap içinde *in-situ* olarak polimerleşmesi ve ahşap polimerlerine aşılmasına dayanmaktadır. Belirtilen iki modifikasyon yöntemi literatüre ilk defa aktarılmış olmakla birlikte, hücre çeperi içine ilk defa sistematik olarak hidrofobik polimerlerin yerleştirilmesini başaran, ispatlayan ve ahşabın su alımını azaltıp (%40-55), boyutsal stabilitesini %40'lara kadar artıran yöntemlerdir. Bununla birlikte iki metotla da modifiye edilmiş örneklerin mekanik özellikleri nanoindetasyon yöntemiyle belirlenmiş, modifikasyonların mekanik özellikleri düşürmediği, elastikiyet modülünün aynı kaldığı ya da bir miktar arttığı (%10), sertlik değerlerinin ise %15'lere kadar artış gösterdiği bildirilmiştir.

Bu tezde, polistiren ve polikaprolakton ile modifiye edilmiş sarıçam odun örneklerinin: laboratuvar ortamında mantar çürüklük testlerine tabi tutularak biyolojik dayanımları, UV ve suyun değişken döngülerine maruz bırakılarak gerçekleştirilen yapay dış ortam testi sonrasında rengindeki değişimler, yüzey kimyasındaki (ATR-FTIR), hidrofobikliğindeki (temas açısı ölçümü) ve morfolojisindeki (SEM) değişimler, boyutsal kararlılıkları ve su alma oranları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Ahşap modifikasyonu, çürüklük mantarları, biyolojik dayanım, yapay dış ortam testi, UV degradesyonu.



INVESTIGATION OF ARTIFICIAL WEATHERING AND DECAY RESISTANCE PROPERTIES OF POLYSTYRENE AND POLYCAPROLAKTONE METHODS WITH MODIFICATION OF WOOD

SUMMARY

Biological degradation of lignocellulosic materials is one of the most important processes in nature. Growing microorganism activity in wood cause reduction of wood density, failure of mechanical strength and aesthetic quality which consequently negatively affects and lowers economic value of wood. On the other hand, it is known that UV-light sources degrade lignin on the surface of wood in a short time and wood becomes gray which is an undesirable feature. Traditional methods of wood conservatives and impregnation chemicals have long been used efficiently to protect wood from biodegradation, however many of those metal based chemicals have toxic effects and can be leached out from wood in time. In developing world, more effective, environmentally friendly and stable(unleachable) wood conservation methods are always needed. Some of the traditional wood impregnating agents are water or oil-based inorganic copper-, chromium-, arseniac-salts, boron derivatives, chlorinated chemicals, phenolics. Recently, especially environmental concerns and leaching problems cause the restriction to use conventional wood preservatives. The chemical modification of wood as an alternative wood protection method aim to react wood hydroxyl groups by the additional chemicals has growing in recent years in both laboratory studies and in industrial scale. Acetylation, furfurylation and dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU) are chemical modification methods nowadays has commercial importance. On the other hand novel, more effective and cheaper methods and optimization of those studies are still needed.

In this study, two different methods of chemical modification applied to Scotch pine to evaluate resistance to artificial weathering conditions and fungal decay. Already reported two new chemical modification methods via modification of spruce wood samples; polystyrene and polycaprolactone modification. The mentioned two modification methods were took place for the first time in the literature and indicate systematically that hydrophobic molecules and polymers can be impregnated in wood cell walls and reduce water uptake of wood (40-55%) and increased dimensional stability up to 40%. Also mechanical properties of the modified samples determined for the three methods by nanoindentation method. Modifications have no negative effect on mechanical properties, even modulus of elasticity increased (10%) for some methods, whereas the hardness also increased up to 15%.

In this thesis, modified scots pine wood samples with polystyrene and polycaprolactone were exposed to fungal degradation tests in the laboratory to evaluate their durability; modified samples were also exposed to UV-light and water in an artificial weathering chamber to measure color changes of the surface, and changes in surface chemistry (ATR-FTIR), hydrophobicity (contact angle

measurement), and the morphology (SEM), dimensional stability and water uptake rate were also investigated.

Keywords: Wood modification, decay fungi, biological resistance, artificial weathering, UV-degradation.



1. GİRİŞ

1.1 Motivasyon ve Amaç

Ahşap dünya üzerinde yenilenebilir kaynaklardan elde edilen çevre dostu ve birçok alanda kullanılabilen bir mühendislik malzemesidir. Ürün hazırlanmasını sırasında gereken düşük enerji sarfiyatı, karbon döngüsüne katkısı gibi çevresel avantajlarının olması araştırmacıların ve kullanıcıların ilgisini çekmektedir (Homan, 2004; Hill, 2006). Bu sebeple ahşap kullanımı üzerine ilgi giderek artmakta ve ahşabı bir mühendislik malzemesi olarak daha ileriye taşımak için malzemenin geliştirilmesi için sürekli yeni yöntemler araştırılmaktadır (Hill, 2006). Ahşap malzeme, yaşayan bir organizma olan ağaçtan elde edilir. Anizotropik bir yapıya sahip olan ahşap, organik esaslı, lifli ve heterojen bir malzemedir (Fengel ve Wegener, 1984).

Ancak, ahşabın düşük boyutsal stabilite ve biyobozunurluğu kullanımını kısıtlamaktadır (Fengel ve Wegener, 1984; Rowell, 2005). Odun hücre çeperlerinin yapısı ve kimyası sebebiyle, ahşap malzeme çevresel koşulların değişmesiyle birlikte nem veya su alıp-verir (Fengel ve Wegener, 1984). Su alıp verme sonucu ahşap şişer veya büzülür yani boyutunda değişimler oluşur ve bu döngü devamında çatlaklara neden olabilir (Rowell ve Banks, 1985). Ayrıca artan nem miktarıyla ahşap mikroorganizmalar vasıtasıyla biyolojik bozunmaya uğrayabilir. Hücre çeperinin nem/su alış-verişini azaltmak ve boyutsal stabilitesini sağlamak için günümüze kadar ahşabın kimyasal modifikasyonu konusu çalışılmaktadır (Deka ve Saikia, 2000; Devi vd., 2003; Donath vd., 2004; Hill, 2006; Rowell, 2005). “Ahşabın kimyasal modifikasyonu” terimi ilk defa ahşabın asetilasyonu üzerine çalışan Tarkov vd.(1946) tarafından kullanılmıştır. Ancak, ahşabın kimyasal modifikasyonu gerçekleştirmek çok da kolay bir işlem değildir. Diğer yandan, doğada bir çok ağaç türü özodun oluşturmak suretiyle biyolojik saldırılara karşı dayanımını ve boyutsal stabilitesini sağlayabilmektedir(Hillis, 1971; Taylor vd., 2002). Özodun oluşumu, ağacın belli bir yaşa gelmesi sonucu, genetik kodlarla başlayan bir süreçle, iç bölgelerindeki hücrelerin ölmesi ve fenolik-ekstraktif maddelerin bu hücrelere veya diğer boşluklara doldurulmasıyla gerçekleştirir (Dellus vd., 1997; Taylor vd., 2002).

Kimi zaman ağaçların içerisinde farklı renklerde görülebilen özodunun biyolojik bozunmaya karşı gösterdiği direnç ağaç türüne göre değişmektedir. Genellikle tropik bölgelerde yetişen geniş yapraklı mahogan (*maun-Swietenia macrophylla*) (Wadsworth ve González, 2008), tik (*Tectona grandis*) (Kokutse vd., 2004) ve jatoba (*Hymenaea courbaril*) (Suzuki vd., 2008) ağaçları biyolojik bozunmaya çok dayanıklı özodunlara sahiptir.

Fakat bahsettiğimiz ağaç türleri, uzun süreli kesimler sonucu yağmur ormanlarında azalmaya sebep olmakla birlikte bu türlerin kerestesinin fiyatları da gün geçtikçe artmaktadır (Cook vd., 1990; Hassler vd., 2009; Hill, 2006). Bilindiği üzere tropik bölgelerde yetişen geniş yapraklı ağaçların dünyamız için gereken oksijenin sağlanması için kritik öneme sahiptir (Gadow vd., 2004). Bunun yanında bazı iğne yapraklı ağaçların özodunları yeterince biyolojik dayanım göstermemektedir. Bu sebeple, çevresel kaygılar da gözönüne alındığında iğne yapraklı ağaçların kerestelerini biyolojik saldırılara karşı korumak ve boyutsal stabiliteyi sağlamak için kimyasal modifikasyon işlemini gerçekleştirmek gereklidir.

Diğer yandan modifikasyon yöntemlerinin geliştirilmesi ve bu yöntemlerin işlevselliğinin, dış ortam koşullarına dayanımının ve mikroorganizmalara direncinin test edilmesi gerekmektedir. Bu çalışma ile hidrofobik stiren ve ϵ -kaprolakton monomeri sarıçam (*Pinus sylvestris*) hücre çeperi içerisinde polimerleştirilerek ahşap modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu sayede ahşabın daha az su alması, boyutsal stabilite kazanması, farklı mantar türlerine karşı biyolojik dayanımının test edilmesi, yapay iklimlendirme ile dış ortam koşullarındaki davranışlarının belirlenmesi amaçlanmaktadır.

1.2 Ahşabın Makromoleküler Yapısı

Ağaçlar, geniş yapraklı ağaçlar ve iğne yapraklı ağaçlar olarak iki grupta incelenmektedir. İğne yapraklı ağaçlarının yaklaşık olarak %80'i kozalaklıdır. Çam ağaçları ve köknar ağaçları en çok bilinen iğne yapraklı ağaç türleridir. Bunların yanında sedir, ladin ve servilerde bu türe örnek verilebilir (Fengel ve Wegener, 1984).

Genel olarak geniş yapraklı ağaçlar yüksek mukavemetli, sert ve işlenmesi zor ağaçlardır. Birbirine sıkı bir şekilde bağlı olan liflerden meydana gelmişlerdir.

Günümüzde en çok bilinen ve kullanılan türleri ceviz, dişbudak, gürgen ve kayındır (Fengel ve Wegener, 1984).

Ağaçlar, genellikle uzunlmasına ana gövde, dallar ve kökler içeren uzun ömürlü odunsu bitkilerdir. Gövde, suyun ve besinlerin taşınmasını sağlar. Aynı zamanda da yaprakları köklere bağlayan ağacın bir parçasıdır. Dıştaki kabuk, ağacı havadan, yangından, böceklerden ve mekanik hasarlardan korur. Vasküler kambiumun komşu ince tabakalarında canlı doku, hücre duvarının dış kısmına floem hücreleri ve iç kısmına da ksilem hücrelerini üretir. Ksilem gövde kısmının en büyük parçasıdır ve ağaçlar için özodun (heartwood) – diriodun (sapwood) ayrımını yapabilmektedir (Miller, 1999).

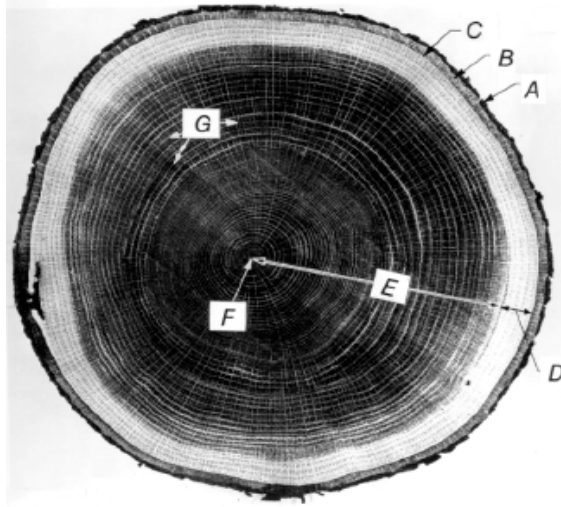
Ağacın enine kesitini düşündüğümüzde dışarıdan içe doğru dış kabuk (A), iç kabuk (B), kambium (C), diriodun (D), özodun (E), öz (F) ve özışını (G) oluşmaktadır (Şekil 1.1).

İğne yapraklı ağaçlar ve geniş yapraklı ağaçlar ahşaba çok farklı yapısal özellikler sağlarlar. Yumuşak ağaçların ve sert ağaçların hiyerarşik yapılarında küçük değişiklikler bulunmaktadır. Ahşabın hücre çeperinin yapısı şekilde görülmektedir (Şekil 1.2). Bu yapıda modifikasyon için en önemli tabaka S2 tabakasıdır (Hill, 2006). S2 tabakası, selüloz açısından en zengin bölüm olup aynı zamanda en kalın tabakadır. S2 tabakasındaki fibriller lif yönüne 5-45 derecelik açı ile uzanırlar. Ahşabın özelliklerine en fazla katkıda bulunan tabaka S2'dir (mekanik özellikler, dayanıklılık). S1 tabakası ince bir yapıya sahip olup fibrillerin açıları 50-70 derece arasında değişmektedir. S3 tabakası ise en ince tabaka olup fibril açısı lif yönüne göre 70 dereceden fazladır (Miller, 1999).

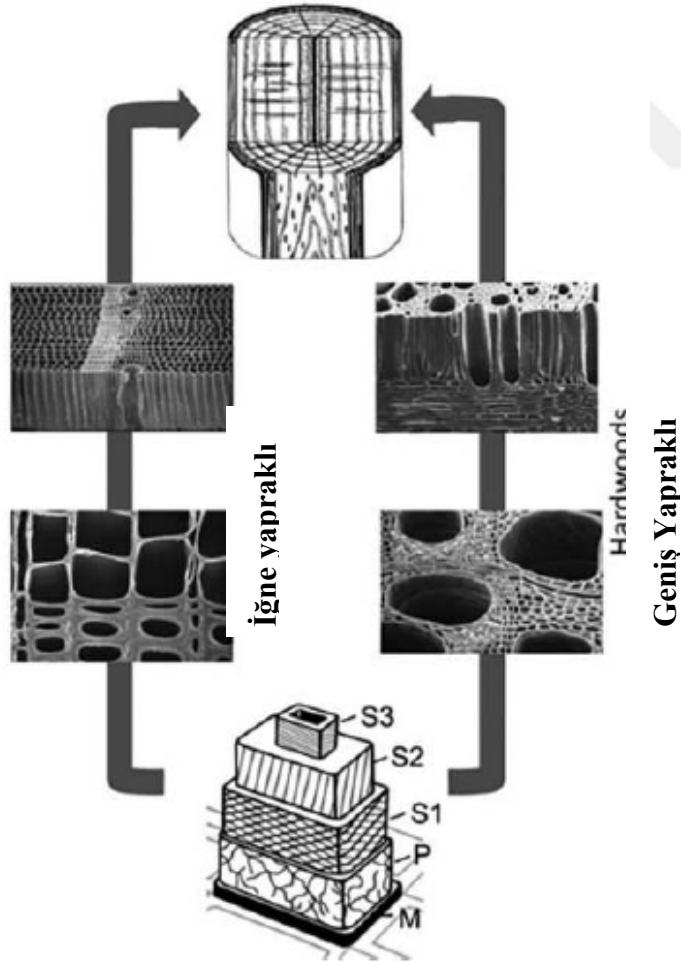
Selüloz, hemiselüloz ve lignin hücre duvarlarının heterojen yapısını oluşturan 3 önemli polimerik malzemedir. Hücre dışı olmayan diğer bileşenler olarak da bilinen diğer odun bileşenleri de ekstraktif maddelerdir.

Bu tez çalışmasında, genel olarak Türkiye'nin doğu karadeniz bölgesinde bulunan, ticari olarak öneme sahip, iğne yapraklı ağaç türü olan sarıçam tercih edilmiştir (Köksal, 2016). Sarıçam ağaçları özellik olarak budaklı, bol reçineli ve parlaktır. Islak ve nemli topraklarda gelişim gösterirler. Yetiştikleri bölgeye göre boyları 20 ile 40 metre arasında değişirler (Köksal, 2016). Rüzgâra ve soğuğa karşı çok dayanıklı

ağaçlar olup saf bir yayılış gösterir. Dallarında şekilleri küçük, mat ve koni biçiminde olan kozalaklar bulunmaktadır.



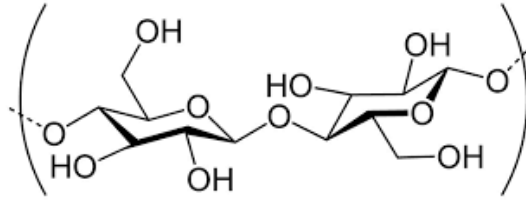
Şekil 1.1: Ağaç gövdesinin enine kesiti (Miller, 1999).



Şekil 1.2: Ahşabın yapısal hiyerarşisi (Burgert vd., 2015)

1.2.1 Selüloz

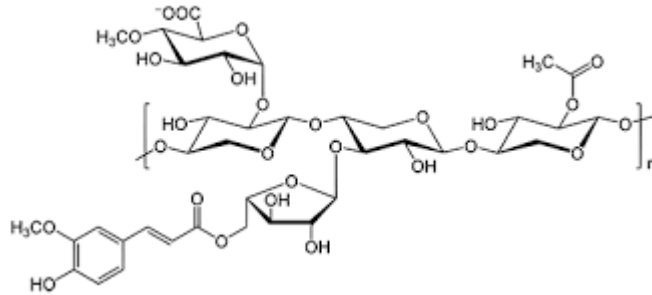
Selüloz, D-glikopiranoz birimlerinden oluşan bir polimerdir. Bu monomerik üniteler (anhidroglukoz üniteleri, AGU) dönüşümlü olarak halka düzleminde ters çevrilir. Anhidroglukoz üniteleri, lineer polimer selülozu oluşturan β (1 \rightarrow 4) glikozidik bağlar vasıtası ile birbirine bağlıdır (Şekil 1.3). Doğal ahşap içindeki selülozun 10. derece polimerizasyonunda yaklaşık olarak 10.000 adet glukoz birimi bulunur. Selüloz molekülleri hücre çeperinin iskeletini oluşturan kompleks bileşiklerdir. Selüloz molekülleri, hücre duvarı yapısını takviye eden mikrofibrillerin oluşumu ile sonuçlanan hücre içi ve molekül içi hidrojen bağlarını oluştururlar. Selüloz mikrofibrillerin yoğunluğu arttıkça, kristalin bölgeler meydana gelmektedir. Ahşap türevi selüloz yaklaşık olarak % 65 oranında kristalin bölge içerir. Ahşap içindeki selüloz oranı ise % 40 ile 50 arasında değişmektedir (Fengel ve Wegener, 1984).



Şekil 1.3: Selülozun kimyasal yapısı

1.2.2 Hemiselüloz

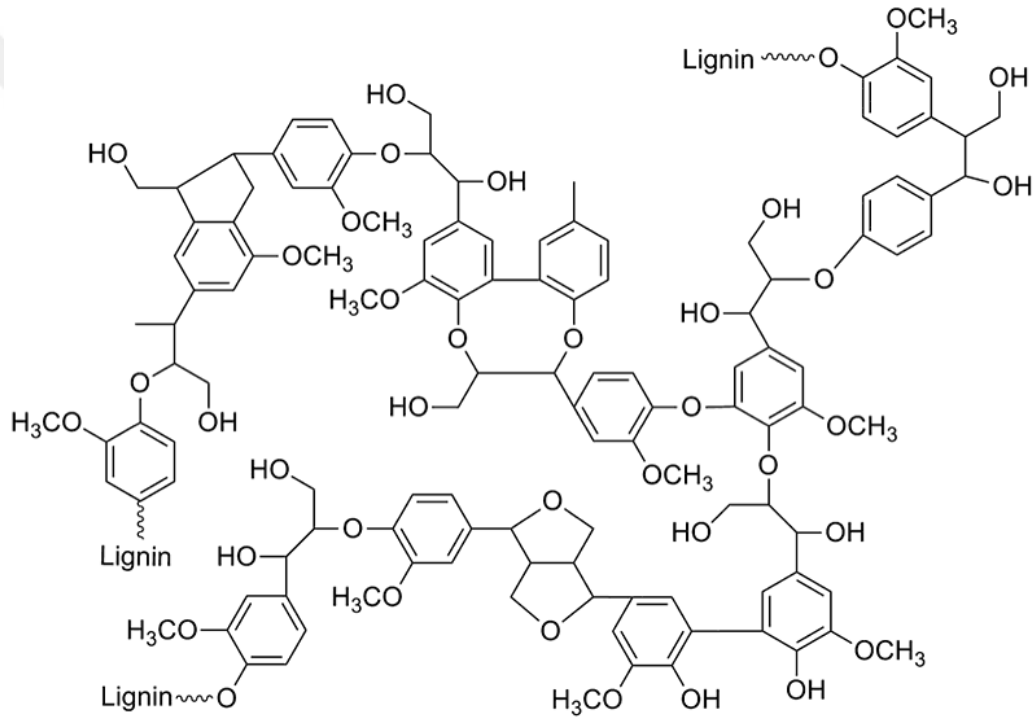
Hemiselülozlar, C5 ve C6 şekerleri ile oluşturulmuş heterejon polimerlerdir (ksiloz, arabinoz, glukoz, galaktoz, arabinoz, mannoz vb.) (Şekil 1.4). Hemiselülozların kimyasal yapısı ve miktarı hücrelerin türüne göre değişmektedir. Hemiselülozlar kâğıt yapımında fiber – fiber arasında elyaf bağlanması için önemli bir rol teşkil etmektedir. Hemiselülozların ayrıca selüloz ve lignin arasındaki bağlantılar olduğu bilinmektedir (Fenger ve Wegener, 1984).



Şekil 1.4: Hemiselülozun örnek kimyasal yapısı

1.2.3 Lignin

Lignin ortalama molekül ağırlığına sahip amorf fenolik bir polimerdir (Şekil 1.5). Asıl işlevi hücre duvarına sertlik kazandırmak olup aynı zamanda hücreleri orta lamel bölgede tek tek birleştirme görevi de görmektedir. Farklı ağaç türlerinin içinde geniş lignin varyasyonları vardır. Ağaçlarda genellikle lignin içeriği %18-25 aralığında iken, iğne yapraklı ağaçlarda bu oran % 25-35 arasında değişmektedir. Lignin, lignin-karbonhidrat komplekslerinin hemiselüloz formu ile kovalent bağlanması (ester-ester) ile ilişkilidir. Ligninin selüloz ile ilişkisi olduğuna dair bir kanıt bulunmamakta olup, hemiselülozlar ile ise kovalent ve hidrojen bağlarının kurulduğuna dair veriler gözlemlenmiştir (Hongzhang, 2014).



Şekil 1.5: Ligninin yaklaşık kimyasal yapısı

1.2.4 Ekstraktif Maddeler

Ahşabın başlıca bileşenlerinden farklı olarak, yabancı malzemeler yapısal bileşen olarak kabul edilmez. Bütün organik ve inorganik yabancı malzemeler ağaçlarda bulunur. Organik bileşenler ekstraktif biçimini alırlar. Bu küçük molekül ağırlıklı organik malzemeler (yapısal olmayan ahşap bileşenler) çeşitli çözücüler ile ekstrakte edilebilir. Ekstraktif madde miktarları türler arasında % 0,5-20 arasında değişmektedir (Fengel ve Wegener, 1984). Tropik ağaçların nispeten yüksek

miktarda ekstraktifleri vardır. Bazı ekstraktif maddeler ahşap özelliklerine renk ve dayanıklılık bakımından katkıda bulunur. Aromatik (fenolik) bileşikler, terpenler, alifatik asitler, alkoller ve inorganik maddeler ekstraktif malzemelere örneklerdir (Walker, 2006).

1.3 Ahşap Malzemenin Özellikleri

Ahşap her malzemede olduğu gibi farklı alanlarda birçok özelliğe sahiptir. Anatomik yapısı, yetiştiği iklim, toprağın durumu, ormanın sıklığı, güneşlenme, ahşabın kusurları (budaklar, gelişme kusurları, yarıklar, öz kayması), ahşap hastalıkları (bakteriler, mantarlar, böcekler, kurtlar) gibi etkenler ahşabın teknik özelliklerini etkilemektedir (Hill, 2006).

1.3.1 Ahşap malzemenin fiziksel özellikleri

Ahşap malzemelerin fiziksel özellikleri, sıcaklık genişmesi, nem oranı, birim hacim ağırlık, elektrik iletkenliği, ısı iletkenlik ve dayanıklılık olarak incelenebilir (Rowell, 2005).

Ahşap nem oranından etkilenir. Ahşap kururken daralır ve hacim kaybı gözlenir. Ahşap normal şartlarda %12 ile %15 aralığından neme sahiptir. Nem oranının yükselmesi ahşabın özelliklerinde mekanik mukavemeti düşürücü yol oynar (Miller, 1999).

Birim hacim ağırlığı ile rutubet miktarı birbiri ile alakalı olarak değişmektedir. Bir ahşapta birim hacim oranı fazla ise o ahşabın genellikle mekanik özellikleri de yüksektir ve istisnaları olmakla birlikte mantar dayanımları da iyi olabilmektedir (Miller, 1999).

Sıcaklık genişmesi ile hacim doğru orantılı olarak artarken, ahşabın soğuması ile hacim de azalmaktadır. Ahşap, ısı ve elektrik açısından kötü bir iletken ve dayanıklı bir malzemedir.

1.3.2 Ahşap malzemenin mekanik özellikleri

Ahşabın mekanik özelliklerini anizotropik ve heterojen oldukları için incelemek zordur. Ahşabın enine doğru yönelmelerine göre lifleri yönündeki tüm özellikler (basınç, çekme dayanımları) yüksektir. Ahşap daralan ve genişleyen bir malzeme olduğundan mekanik özellikleri de değişkendir. Liflere dik doğrultudaki basınç

kuvvetlerine karşı ahşabın dayanımı azdır. Fakat lifler doğrultusunda olan ahşabın kesme kuvvetine karşı dayanımı fazladır. Bu duruma elastisite modülü açısından bakacak olursak sarıçam için kuvvet liflere paralel uygulanırsa 10000 N/mm^2 , liflere dik uygulanırsa 300 N/mm^2 'dir (Winandy and Rowell, 1984).

1.3.3 Ahşap malzemenin kimyasal özellikleri

Odun hücre çeperi bileşenleri kimyasal yapılarından ve kurdukları fiziksel hiyerarşik yapı gereği ahşap malzemenin birçok özelliğini etkiler (Pereira vd., 2003). Özellikle odunun liflere paralel doğrultudaki dayanımının selülozun kimyasal bağ yapısıyla ilgisi vardır (Tsomis, 1991). Lignin ise selüloz mikrofillerin arasını dolduran bir tutkal gibidir, odunun sertliğini sağlar, darbe ve baskı direncini artırır. Lignin ayrıca odunda dış patojenle karşı koruma sağlar, odunun hidrofobikliğini artırır (Pereira vd., 2003). Lignin miktarını belirlemede kullanılan en yaygın yöntem polisakkaritlerin hidrolizine dayalı olan Klason metodudur. Odun ekstraktifleri de organik ve inorganik yapısal olmayan kimyasal unsurlardır. Bunlar oduna renk, koku, yanma direnci, biyolojik direnç, yoğunluk gibi özellikler katar ve çözücülerle ekstrakte edilebilir (Fengel ve Wegener, 1984).

1.4 Ahşap Malzemenin Kullanım Tercihleri

Ahşap malzemeler, dünyanın her yerinde rahatlıkla bulabileceğimiz ve endüstriyel alanlarda kolaylıkla kullanılacak bir mühendislik malzemesidir. Bu özellikler de ahşabı her anlamda cazip kılmaktadır. Tarih boyunca ahşap birçok malzemeye alternatif olarak kullanılabilmiştir. Bu alternatif ahşap tercihleri kullanıcıya gerek maliyet avantajı olarak gerekse iş gücü hafifliği olarak geri dönmüştür (Hill, 2006).

1.4.1 Ahşap malzemelerin olumlu özellikleri

Ahşap malzemelerin üretimi için düşük enerji ihtiyacı gereklidir. Ahşap her bakımdan ucuz olup tedariki kolaydır. Ahşap çevre dostu bir mühendislik malzemesidir. Ahşap yalıtıcıdır ve düşük oranda termal iletkenlik sağlarlar. Çoğu ahşap toksik madde içermezler. Diğer mühendislik malzemelerine göre ahşabın transferi ve kullanım sonrası imhası daha düşük maliyetlidir. Ahşap mekanik olarak iyi özelliklere sahiptir. Ahşap yandığı zaman su ve karbondioksit ortaya çıktığından ahşap güvenli sayılabilecek bir malzemedir (Hill, 2006).

1.4.2 Ahşap malzemelerin olumsuz özellikleri

Ahşap değişen nem özelliklerine karşı limitli boyutsal stabiliteye sahiptir. Mantarlar, böcekler ve ultraviyole ışınlarına karşı düşük dayanıma sahiptirler. Ahşap yanıcı ve kolay tutuşabilen bir mühendislik malzemesidir. Ahşap homojen olmayan bir malzeme olup liflerin yönlendiği ve çatlakların her bölgede aynı olmaması ahşap için bir kusurdur. Ahşap periyodik bakım gerektiren bir malzeme olup sürekli bakım yapılmaması ahşabın kullanım ömrünü kısaltmaktadır (Rowell, 2005).

1.5 Ahşap Malzemenin Kullanım Alanları

Tarih boyunca ahşap malzemeler yapılar taşıyıcı, kaplama malzemesi, doğrama, kalıp malzemesi, pano yalıtım malzemesi ve mobilya sektörü olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Genel olarak ahşap malzeme taşıyıcı malzeme olarak kirişlerde kullanılmaktadır. Döşemelerde, çatı örtüsü olarak ve tavanlarda ise kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ahşap malzeme kapı, pencere, merdiven yapımında da yüzyıllardır kullanılmaktadır. Bunlar dışında, çitler, bahçe elemanları, yer döşemeleri de ahşabın kullanım alanlarıdır (Hill, 2006). Ahşap mühendislik malzemeleri üstün mekanik gücü sebebiyle günümüzde de çeliğe alternatif olabilecek kullanımlara sahiptir (Altuntaş, 2008).

1.6 Endüstriyel Boyuttaki Ahşap Modifikasyon Yöntemleri

Ahşabın özelliklerini belirleyen yapısal birim hücre çeperi ve yapıtaşı olan lignoselülozik örgüdür. Odun hücre çeperi doğal elyaf kompozitlerdir ve paralel dizilmiş yüksek oranda kristalin selüloz fibrillerin amorf olan hemiselüloz ve lignin matrisine gömülmüş yapıda bulunur (Fengel ve Wegener, 1984; Salmen ve Burgert, 2009). Amorf selüloz ve hemiselülozun higroskopik özelliği nedeni ile bağıl nem oranlarındaki değişimler ile birlikte odun hücre çeperi daralma ya da genişleme yapabilir ve bu da ahşabın yapısında önemli deformasyonlara yol açabilir (Skaar, 1988). Koruma yöntemleri uygulanmamış ahşap malzeme yüksek nem oranlarına maruz kaldığında kaçınılmaz olarak biyolojik bozunmaya uğrar ve boyutlarını değiştirir. Birçok geleneksel emprenye yöntemi mantar çürüklüklerine karşı çözüm sağlayabilse de boyutsal kararlılık konusunda etkili değildir. Bu bağlamda, boyutsal ve biyolojik dayanımı yüksek ahşap malzeme üretebilmek için hücre çeperi odaklı modifikasyon çalışmaları uzun süredir araştırılmaktadır. Anhidridler, karboksilik asitler, asit klorürler, izosiyanatlar, epoksiler, aldehitler ve silikon içeren bileşikler

gibi birçok reaktif kimyasal günümüze kadar kullanılmıştır (Rowell, 2000; Mai ve Militz, 2004a; Mai ve Militz, 2004b; Hill, 2006). Bu kimyasal uygulamalar temel olarak hücre çeperi hidroksil grupları ile kovalent bağ ve çapraz bağ yapmayı hedeflemektedir. Hidroksil gruplarının kimyasal bağlanma sonrası bloke edilmesi ile odunun su iticiliği artar, bu yüzden de bu şekildeki modifikasyon uygulamaları sonucunda denge rutubet miktarları düşer ve boyutsal stabilite artar. Ayrıca, alternatif bir diğer modifikasyon yöntemi hücre çeperi içindeki mikroboşlukları bağ yapmaksızın doldurmaktır, bu da hücre çeperi polimerleri ile emprenye edilen malzemenin zayıf hidrojen-Van der Waals bağları ile ya da fiziksel etkileşimler ile sabitlenmesiyle mümkün olmaktadır (Hill, 2006).

1.6.1 Asetilasyon

Pek çok kimyasal modifikasyon reaksiyonlarında hidroksil gruplar öncü rol oynamaktadırlar (Hill, 2006). Esterler, ahşabın karboksilik asitler veya anhidritler ile reaksiyonu sonucu oluşur. Çoğu makale ve bildiri yayınlarında yazarlar tarafından masif ahşabın, ahşap liflerinin, kaplamaların vb. asetik anhidrit ile asetillendirilmesi işlenmiştir. Avrupa'da, bu işlem sırasında oluşan yan ürün olan asetik asit probleminin üstesinden gelmek için mikrodalga teknolojisine dayanarak hızlı ısıtma işlemine odaklanılarak yeni yöntem geliştirilmiştir. Kimyasal reaksiyon açısından bakıldığı zaman, katalize edilmemiş asetik anhidrit ile ahşabın asetilasyonu nispeten basittir. İşlem temel olarak reaksiyonu başlatmak için ısıtmanın ardından (yaklaşık 70°C) bir emprenye aşamasından oluşur. Reaksiyondan sonra asetik asit ve asetik anhidrit karışımı odundan çıkarılır. Kalıntı asetik asidi gidermek için başka işlem yapılmalıdır (Homan, 2004).

Asetik anhidrit ile asetilasyon, kapsamlı olarak incelendiğinde, ahşap ürünlerinin teknik özelliklerinin iyileştirilmesi için en ümit verici yöntemlerden biri olduğu gösterilmiştir. Odunun asetik anhidrit ile reaksiyonu sırasında, hücre çeperi polimerlerinin (selüloz, hemiselüloz, lignin) hidroksil grupları, asetil gruplarına dönüştürülür (Homan, 2004).

Laboratuvar ortamında denendikten sonra, 1999 yılında Hollanda'da Acetylear Kennis BV (AKBV) tarafından bir pilot tesis (parti başına 0,6 m³ ağaç kapasiteli 2500 litre) inşa edilmiştir. Pilot tesisinin kurulmasından bu yana, birkaç deney gerçekleştirilmiş ve sonuçlar ahşabın ticari asetilasyonu için iyi potansiyel olduğunu göstermiştir. Bu

başarıdan sonra kurulan gerçek tesiste üretilen ahşap plastik kompozitlerin, biyolojik dayanıklılık olarak %20, boyutsal kararlılığı açısından %75 veya daha fazla ve yüksek UV karalılıkta olduğu görülmüştür (Beckers ve Bongers, 2003).

1.6.2 Furfurilasyon modifikasyonu

Ahşabın furfurlaşması, yüksek boyutsal stabiliteye, yüksek dayanıklılığa, alkali ve asitlere karşı dirence sahip ahşap ürünleri elde etmek için son derece verimli bir yöntem olarak bilinmektedir. Furfuraldan türetilen furfuril alkol, biyokütle atıklarının hidrolizi sonucu üretilen yenilenebilir bir kimyasaldır. Ahşapta furfuril alkolün asit katalizör reaksiyonu kimyası çok karmaşıktır. Kısaca, hücre çeperi polimerlerine aşılınmış çok dallı ve çapraz bağlı bir furan polimeridir (Homan, 2004).

Ahşap, ilk önce bir hücre çeperini oluşturan polimerleri kısmen ayırmak için çözücü ile muamele edilir. Daha sonra kurutma aşamasına ihtiyaç duyulur ve reaksiyon aşaması gerçekleştirilir. Reaksiyon sırasında ahşap, buhar enjeksiyonu ile 80-140°C sıcaklıklara getirilir. İşlem süresi 6-8 saattir. Son olarak, emisyonları en aza indirmek ve tam kuru hale getirmek için bir fırında kurutulur. Muamele edilmiş ahşabın darbe mukavemeti %25-%125 arasında değişmektedir. Sertlik her zaman %30-80 arasında artar. Boyutsal kararlılık %30-80 arasında değişir. Mantarlara karşı dayanıklılık, yüksek ağırlık artışı çok iyi olmaktadır.

1.6.3 DMDHEU modifikasyonu

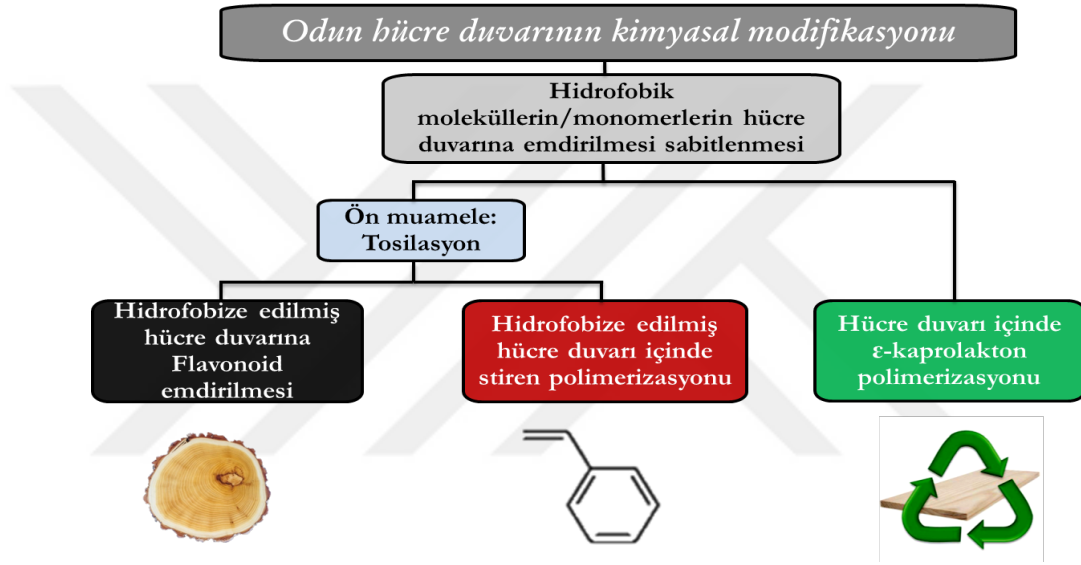
Daha çok DMDHEU olarak bilinen dimetilol dihidroksi etilen üre ilk olarak tekstil endüstrisinde kırışıklık önleyici olarak kullanımına başlanmıştır. Bu madde lignin ve hemiselülozun hidroksil grupları ile reaksiyona girebilir ve aynı zamanda tek başına kompleks polimer oluşturur. Ahşabın boyutsal kararlılık değerlerini %30-40 aralığında arttırır (Krause vd., 2003).

Geleneksel odun koruyucu maddelerin DMDHEU ile uyumu kolay ve ucuz olan kimyasal BASF firması BELMADUR markasıyla ahşap modifikasyonunda kullanmaktadır.

DMDHEU'un tekstil endüstrisinde kullanımında en büyük sorun formaldehit emisyonudur. Aynı problemin odun için de geçerli olduğu bildirilmektedir. Tekstil endüstrisinde DMDHEU esaslı düşük formaldehit içerikli ya da tamamen formaldehitsiz yeni kimyasallar geliştirilmiştir. Bunlar modifiye edilmiş DMDHEU (mDMDHEU) ya da dihidroksimetilmidazolidinon (DHDMI)dir (Krause vd., 2003).

1.7 Ahşap Modifikasyonlarında Yeni Yöntemler

Ahşabın özelliklerini daha iyi hale getirmek ve daha verimli bir malzeme olabilmesi için sürekli yeni modifikasyon yöntemleri geliştirilmektedir. Ahşabın boyutsal stabilitesini arttırmak için etkili olan yöntem, hücre çeperleri içinde gerçekleşen ve hücre çeperi polimerleriyle olan kimyasal bağlarla sağlanmayan ya da hücre çeperi içine yerleştirilen kimyasalların burada fiksasyonunun sağlayan yöntemlerdir (Hill, 2006). Hücre çeperlerine kimyasal malzemenin nüfuz edebilmesinin hücre çeperinin nanoporoz yapısı yüzünden kısıtlı olduğu bilinmektedir. Bu yüzden çoğu çalışmada düşük molekül ağırlığı olan bileşikler tercih edilir (Hill, 2006; Trey vd., 2010).



Şekil 1.6: Odun modifikasyonunda yeni yöntemler

Polimerlerin hücre çeperi içine emprenye edilebilmeleri, monomerlerin öncelikle difüzyon veya vakum-basınç uygulanarak emdirilmesi, ardından in-situ olarak polimerizasyonu ile mümkündür. Diğer yandan hidrofobik polimerlerin hücre çeperi içine girmesi de hücre çeperinin hidrofilik yapısı sebebiyle güçtür. Bu zorluğun nasıl aşılabileceğini yine Ermeydan vd. (2014a) ve Keplinger vd. (2015) gibi çalışmalarda görmekteyiz. Ahşabın boyutsal stabilitesini arttırmak için özellikle hidrofobik monomer kullanılıyorsa (stiren gibi), bu tip monomerlerin hidrofilik hücre çeperi içine girmeleri bir hayli zor ve çok düşük miktarlardadır. Bu yüzden hücre çeperinin içini hidrofobik monomer/moleküllere uygun hale getirecek bir çeşit aktivasyon basamağı hücre çeperi polimerlerinin hidroksil gruplarını fonksiyonlayarak mümkün olmaktadır ve sonuçta hidrofobik monomer/moleküllerin hücre çeperi içine girişleri sağlanabilmektedir (Ermeydan vd., 2012, 2014a). Bu açıklamalar kapsamında

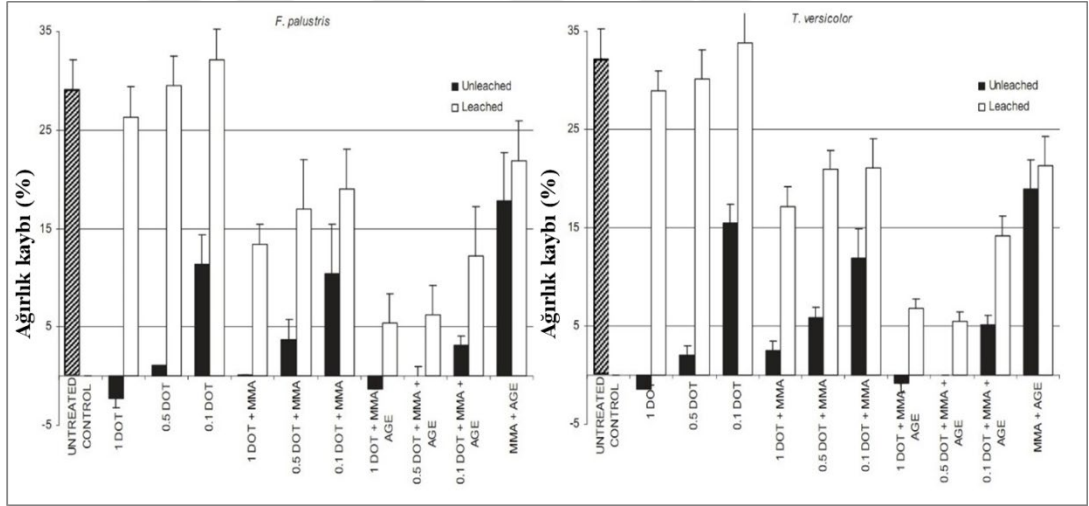
uygulanacak olan yeni modifikasyon yöntemleri şekil olarak şematize edilmiştir (Şekil 1.6).

Ahşabın kimyasal modifikasyonunun biyolojik dayanıma ve UV direncine katkısı literatür özeti kısmında bahsedilecek çalışmalar eşliğinde anlatılacaktır.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

Kimyasal modifikasyon sonrası yapılan mantar çürüklük testleri çok zaman alan testler oldukları için literatürde kimi çalışmalarda yer verilip kimi çalışmalarda dâhil edilmeyen bir alan olarak karşımıza çıkmıştır. Bu özetle mantar çürüklük testlerini içeren çalışma/makaleler içeriğinde hem kimyasal modifikasyon hem de mantar çürüklük testleri sonuçları bulunan çalışmalar görülmektedir. Diğer yandan yine modifikasyon sonrasında UV etkisinin incelendiği çalışmalar burada yer bulmuştur. Bu makaleler özellikle yüksek atıf sayısına sahip, mihenk taşı olarak görülebilecek önemli yayınlar olarak karşımıza çıkmıştır.



Şekil 2.1: Esmer ve beyaz çürüklük mantarlarına maruz bırakılmış modifiye Japon çamı örneklerinin mantar çürüklük sonrası ağırlık kayıpları, Kartal vd. (2004).

Kartal vd. (2004) tarafından bildirilen bu çalışmada Japon çamı disodyum oktoborat tetrahidrat (DOT) ile glisidil eter (AGE) ve metil metakrilat (MMA) kombinasyonu kullanılarak muamele edilmiştir. DOT ile muamele edilmiş Japon çamı örnekleri içerisinde yapılan kopolimerizasyon işlemi katalizör ve ısı yardımıyla çözücüsüz ortamda gerçekleştirilmiştir. Bor yıkanmasının tespiti boyutsal stabilite, biyobozunma ve termit dayanıklılığı gibi testler yapılmıştır. Bizi burada ilgilendiren modifikasyonun mantar çürüklük konusundaki başarısı ve konusu olduğu için sadece o kısma değinilecektir. Modifiye edilen Japon çam örnekleri 10 günlük yıkama

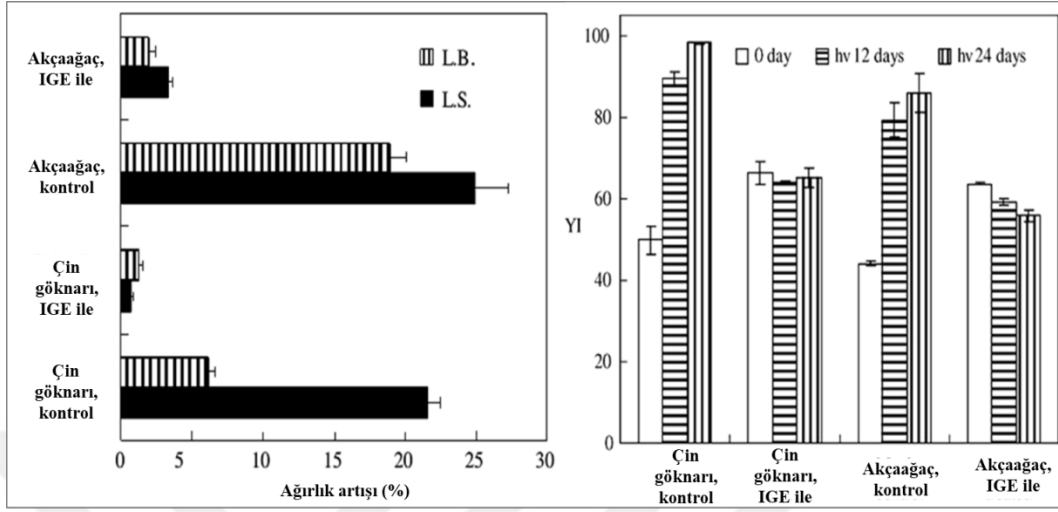
işleminde sonra esmer çürüklük ve beyaz çürüklük mantarlarına maruz bırakılmıştır.

Şekil 2.1’de de görüleceği üzere mantar çürüklük testleri sonrasında esmer ve beyaz çürüklük mantarlarının yarattığı ortalama ağırlık kayıpları çalışılmıştır. Kontrol örnekte esmer çürüklüğün (%29) beyaz çürüklüğe (%32) nazaran daha az ağırlık kaybı oluşturduğu ilk bulgulardandır. Bor yıkama işlemi sonucunda sadece DOT çözeltilisiyle muamele edilmiş örneklerin ağırlık kayıpları referanslardan daha yüksek bulunmuştur. Ancak DOT+MMA, DOT+MMA+AGE ile modifiye edilmiş ve yıkanmış örneklerin mantar çürüklüklerine karşı daha dayanıklı olduklarını söylemek mümkündür. Yıkama işleminin de mantar çürüklüğüne bir parça katkıda bulunduğu belirtilmiştir. DOT+MMA+AGE örneklerinin en dayanıklı örnekler olduğu görülmektedir. DOT+MMA+AGE örneklerinde borlu bileşiğin yarısının yıkandığını, geri kalan miktarın mantar çürüklüğüne karşı dayanım sağladığı söylenmiştir. Diğer yandan polimer modifikasyonu sonrası ahşabın higroskopisinin azalmış olması misel gelişimini engellemiştir. Daha önce Yalinkilic vd. (1998)’de belirtildiği üzere borik asit içermeyen stiren+AGE örnekleri mantar çürüklüğüne yine az dayanım göstermiştir. Bu çalışmada mantar çürüklüğüne karşı dayanımı arttırmak için borlu bileşik kullanılırken, borlu bileşik tek başına yıkanma sonrası odundan ayrılmaktadır. MMA kullanılan bir diğer çalışmada ise Solpan ve Guven (1999) alil alkol ve MMA kopolimerizasyonu sonrası ahşabın mantar çürüklüğüne ve bakterilere karşı dayanıklılığının artmasını malzeme tarafından emilen su miktarının azalması sonucu mantar oluşumunun engellenmesi olarak yorumlamışlardır.

Chang ve Chang (2006)’ın çalışmalarında ise Çin köknarı ve akçaağaç türleri izopropil glisidil eter (IGE) ile eterleştirme reaksiyonuna sokularak biyolojik dayanım ve UV stabilite deneylerine tabi tutulmuştur. Modifiye edilmiş örneklerin esmer ve beyaz çürüklük mantarlarına karşı 60 günlük laboratuvar ortamında yapılan toprak testinde çok başarılı olduğu belirtilmektedir (Şekil 2.2).

Şekil 2.2’de eterlenmiş örneklerin mantar çürüklük karşısında dayanım artışı görülmektedir. Referans (kontrol) Çin köknarı örnekleri esmer çürüklük mantarı muamelesi sonucu %21,6 ağırlık kaybederken, modifiye Çin köknarı örnekleri sadece %0,73 ağırlık kaybetmiştir. Beyaz çürüklük sonrasında da benzer bir değişim görülmüştür. Akçaağaçta ise, referansların esmer ve beyaz çürüklük karşısında sırasıyla %24.94 ve %18.99 ağırlık kaybı verdikleri belirtilmiş olup, modifiye

akçağağaçların sırasıyla %3.31 ve %1.97 ağırlık kayıpları verdiği kaydedilmiştir. Mantar çürüklük testleri sonrası malzemenin kimyasal değişimi de FT-IR yardımıyla irdelenmiştir.



Şekil 2.2: IGE ile modifiye edilmiş Çin köknarı ve akçağağaç örneklerinin esmer (L.S) ve beyaz (L.B) çürüklük mantarlarına maruz bırakılması sonucu ortaya çıkan ağırlık kayıpları. Eterlenmiş odunun UV ışık testi sonrası sarılık indeksindeki değişimler.

Şekil 2.2’de eterlenmiş örneklerin mantar çürüklük karşısında dayanım artışı görülmektedir. Referans (kontrol) Çin köknarı örnekleri esmer çürüklük mantarı muamelesi sonucu %21,6 ağırlık kaybederken, modifiye Çin köknarı örnekleri sadece %0,73 ağırlık kaybetmiştir. Beyaz çürüklük sonrasında da benzer bir değişim görülmüştür. Akçağağaçta ise, referansların esmer ve beyaz çürüklük karşısında sırasıyla %24,94 ve %18,99 ağırlık kaybı verdikleri belirtilmiş olup, modifiye akçağağaçların sırasıyla %3,31 ve %1,97 ağırlık kayıpları verdiği kaydedilmiştir. Mantar çürüklük testleri sonrası malzemenin kimyasal değişimi de FT-IR yardımıyla irdelenmiştir. Esmer çürüklük mantarının seçici olarak polisakkaritleri tükettiği ve geriye lignini bıraktığı söylenmiş, bunu da 898 cm^{-1} ’deki (β -anomerik deformasyon) band yoğunluğunun düşmesiyle, 1268 cm^{-1} (guayasil halka genişmesi) ve 1510 cm^{-1} (aromatik iskelet titreşimi) band yoğunluklarının artmasıyla açıklanmıştır. 1735 cm^{-1} (karbonil esnemesi) esmer çürüklük esnasında oksidasyon olduğunu göstermektedir. Beyaz çürüklükte Çin köknarında lignin absorpsiyon bandı (1464 cm^{-1} – CH deformasyonu) yoğunluğunun ve 1510 cm^{-1} band yoğunluğunun düştüğü görülmüştür. Beyaz çürüklükle ortaya çıkan 1600 cm^{-1} (aromatik halka titreşimi ve karbonil esnemesi), 1655 cm^{-1} (aromatik halka titreşimi ve karbonil esnemesi) ve

1740 cm⁻¹ (konjuge karbonil esnemesi) bandlarındaki yüksek yoğunluk artışları ketone ve karboksilik asit oluşumları sonucu yeni karbonil grupları ortaya çıkmasıyla açıklanmıştır. Bu çalışmadaki mantar çürüklük deneyi sonrası bulunan kimyasal değişim sonuçlarının Pandey ve Pitman (2004), Ferraz vd. (2000) ve Moore ve Owen (2001) ile paralel olduğu da dile getirilmiştir. Diğer yandan Chang ve Chang (2006) izopropil gilisidil eter ile modifiye ettiği örneklerin UV dayanımlarına da bakmışlardır (Şekil 2.2-Sağ). Buna göre eterlenmiş örneklerin sarılık değerleri 24 gün boyunca değişmezken, kontrol örneklerin sarılık değerlerinde çok ciddi artışlar gözlenmiştir. Böylece modifikasyonun UV'ye karşı dayanıklı olduğu sonucu çıkmıştır.

Bir diğer çalışma da artık klasikleşmiş ve ticari olarak da üretilen asetilleme yöntemiyle ahşabın kimyasal modifikasyonu üzerinedir. Hill vd. (2006) çalışmasında Korsika karaçamı diri odununu asetik ve hekzanoik anhidrit ile çeşitli ağırlık artışlarıyla modifiye etmiştir. Modifikasyon ürünleri esmer çürüklük mantarına 16 hafta süreyle maruz bırakılmış, reaksiyonda gerçekleşen –OH süstitüsyon miktarı ve mantardan doğan ağırlık kayıpları incelenmiş, bu parametreler arasında bir bağ olup olmadığı incelenmiştir. Analiz sonucunda örneklerin mantara karşı dayanıklılığına –OH süstitüsyon miktarlarının değil modifikasyon sonrası ağırlık artışları (WPG – weight percentage gain) olduğu belirlenmiştir. %16-20 WPG'ye sahip asetillenmiş örneklerin 16 hafta sonunda %1'in altında ağırlık kayıpları verdiği gözlenmiştir. WPG'si %7'nin altında olan örneklerde mantar saldırıları nedeniyle ciddi ağırlık kayıpları bulunmuştur. Hill vd. (2006) mantar çürüklüğün etki mekanizmasını reaksiyona giren –OH grupları sayısıyla değil, hücre çeperi içindeki madde kümeleşmesi sonucu olacağı konusunda açıklamalar yapmıştır. Mantar direncinin modifikasyon sonucu kazanılan ağırlıkla doğrudan ilgisi sözkonusudur.

Öncelikle dış ortam faktörlerinin etkisiyle ahşap malzemede meydana gelen bozunma ve renk değişikliğinin önlenmesi, ahşap malzemenin fotodegradasyona karşı daha dayanıklı hale getirilmesi için yapılan çalışmalar sonucunda yöntemler önerilmiştir (Hon ve Minemura, 2001; Liu, 1997; Hon ve Chang, 1994; Feist ve Hon, 1994). Bu yöntemler şu şekilde özetlenebilir: Ahşabın yüzeyinin UV koruyucularla kaplayarak UV ışığının engellenmesi, odun yapısı içindeki UV absorbant birimlerinin kimyasal olarak modifiye edilmesi (asetilleme, metilleme, benzilleme, vb.), renk değişikliğine neden olan yapıların giderilmesi (oksidatif ağartma,

NaBH₄'le ve polietilen glikol ile muamele vb.), oksidasyonun azaltılması(Nikel kompleksleri, 1,4-diazabisiklo oktan gibi oksijen tutucuların kullanılması), UV etkisi boyunca meydana gelen serbest radikallerin bertaraf edilmesi (fenolik amin kullanarak radikal oluşumunun engellenmesi). Buradan hareketle kimyasal modifikasyonların UV dayanımı üzerine pozitif etkisi olabildiği bilinmektedir.

Chang ve Chang (2001) tarafından yapılan çalışmada asetik, maleik, ftalik ve süksinik anhidritler kullanılarak modifiye edilen göknar odununun UV stabilitesi incelenmiştir. UV bozunma sonrası yüzeydeki renk değişimleri ölçülmüştür. Çalışmada; maleik anhidritle modifiyeli örneklerin yüzeylerinde önemli renk değişikliği meydana gelmiştir. Bu durum süksinik ve ftalik anhidritte de önemli seviyededir. Asetik anhidrit ile asetillendirilmiş örneklerde ise renk farklılığı çok az bir değerde kalmıştır. Maleik ve ftalik anhidritli örneklerin ışığa karşı renk dayanıklılığı üzerinde hiçbir etkinin olmadığı görülmüştür. Asetik anhidrit ile asetillendirme ile odunun renk bozulumu engellenmesindeki etki daha fazladır. Sonuçta ftalik anhidrit ile modifiye edilen örneklerin rengindeki değişim diğerlerine göre çok daha fazla olmuştur. Asetillendirilmiş odunun renk değişimi ve sarılık değerleri önemli derecede kontrol örneklerinden az olmuştur.

Rowell (1983) odundaki rengin çoğunlukla ligninin bir seri fotokimyasal reaksiyonun bir sonucu olduğunu kanıtlanmıştır. Birçok bilim adamı odundaki ligninin fenolik hidroksil gruplarının esterleştirilmesiyle elde edilen foto stabilizasyonunun, odunun dış hava koşullarında dayanıklılığını ve renk stabilizasyonunu arttırdığını tespit etmiştir. UV ışınları normal odunun rengini değiştirirken asetillenmiş odunda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Yine Rowell vd.(1986) asetillendirilmiş ve asetillendirilmemiş monter çamı diri odun kaplamalarını 28 hafta Rotorau-Yeni Zelanda'da açık havaya bırakılmıştır. Bu süre sonunda asetillenmiş levhaların renginin diğer levhalara oranla biraz grileştiği tespit edilmiştir.

Evans vd. (2000) tarafından yapılan çalışmada sarıçam kaplamaları %5, 10, 15 ve 20 ağırlık artışı verecek şekilde asetillendirilmiş ve 100 gün boyunca dış hava koşullarına bırakılmıştır. Örneklerde meydana gelen kütle ve direnç kayıpları belirlenmiştir. FTIR (Fourier Transform Infra-Red) spektrometresi ile yüzeylerdeki lignin degradasyonu ve selülozun depolimerizasyonu belirlenmiştir. Asetillendirme derecesi dış hava koşulları için çok önemlidir. %5 ile 10 seviyesindeki ağırlık

artışında kütle kayıpları hemen hemen kontrol örneklerine yakındır. Ancak yüksek bir asetilasyon seviyesindeki örnekler mükemmel bir koruma sağlamıştır. Direnç kayıpları ise %5- 10 ağırlık artışında kontrollere yakın bir değer vermiştir. %20 ağırlık artışı ise daha iyi sonuçlar vermiştir.

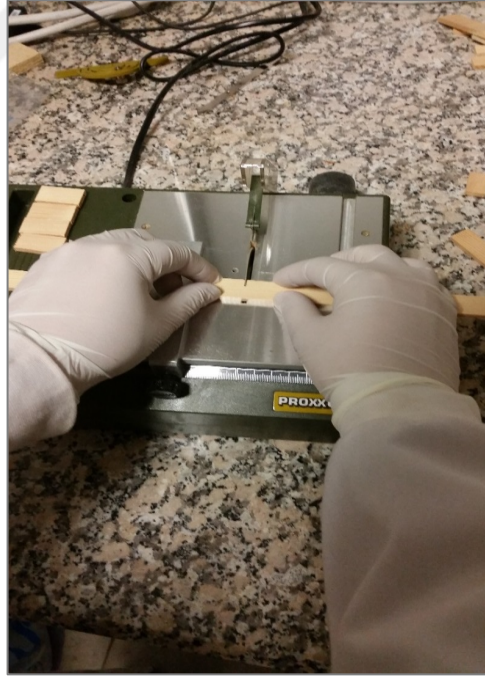
Yukarıdaki literatür örneklerinden hareketle ahşap modifikasyon yöntemlerinin mantar çürüklüğüne karşı direncinin de, UV degradasyonuna karşı dayanımı da modifikasyon sonucu hücre çeperinin başarılı şekilde doldurulması, ağırlık artışlarının belli bir seviyenin üzerinde olması ve modifiye edilen kimyasalın cinsine bağlı olabileceği anlaşılmaktadır.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal Temini ve Örnek Hazırlama

Çalışmada kullanılan sarıçam keresteleri Kartal Petrol ve Ağaç Sanayi Tic. Ltd. Şti.'den satın alınmış, kerestelerin Kastamonu Daday bölgesinden FSC'li sarıçam plantasyon ormanından temin edildiği bildirilmiştir. Sarıçam örnekleri Proxxon marka küçük daire testere ile 0,5 x 1,5 x 3 cm (radyal x teğet x lifler) olacak boyutlarda kesilmiştir ve el ile budakları ayıklanmıştır. Kesilen sarıçam örneklerini tam kuru hale getirmek için örnekler, kurutma fırınlarında 65°C'de bir gün süre ile bekletilmiştir. Örnekler kurutma fırınından çıkartıldıktan sonra tekrar havaya maruz kalmamaları için desikatörlere alınmışlardır. Desikatörlerde 20-30 dakika aralığında bekleyen örneklerin bilgisayar ve dijital kumpas yardımı ile ağırlıkları ve ölçümleri kaydedilerek modifikasyonlara hazır halde tekrar desikatörlerde bekletilmiştir. Şekil 3.1'de bu çalışmada kullanılan sarıçam örnekleri ve kullanılan proxxon marka kesim cihazı gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Sarıçam örnekleri ve proxxon marka kesim aleti

3.2 Sarıçam Örneklerinde Modifikasyon Yöntemleri

3.2.1 Tosilasyon ön işlemleri

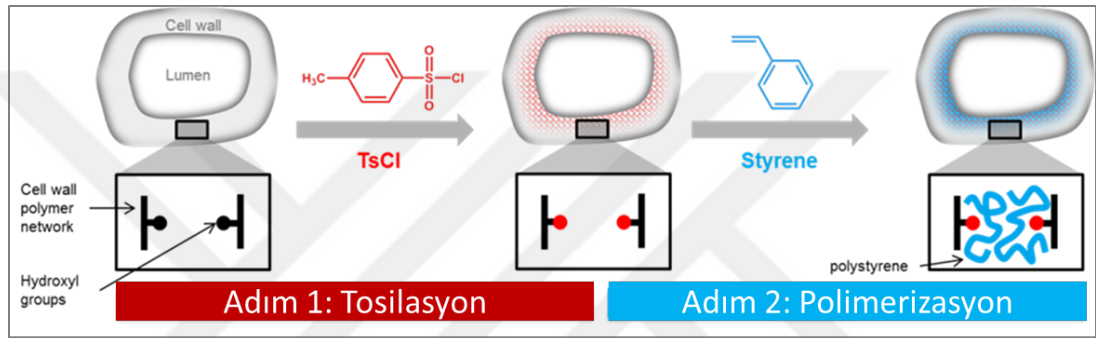
60 adet sarıçam örneği desikatörlerden alınarak 1000 ml genişliğindeki 3 adet cam reaksiyon balonuna 20'şerli olacak şekilde konulmuştur. Üzerlerine Sigma Aldrich'ten temin edilen % 99,9 saflıkta olan pridin organik çözücü 200 ml kadar dökülmüştür. Hafif bir çalkalamadan sonra Rocker 610 marka vakum makinesi ile cam balonlara 45 dakika 760 mmHg vakum yapılmıştır. Vakum sonunda sarıçam örnekleri balonların içinde bir gün süre ile bekletilmiştir. Bir günün sonunda pridin boşaltılmış ve her bir balona 50 ml pridin ilave edilip çalkalanarak kısa bir yıkama yapılmıştır. Balonlar tekrar 200 ml pridin ile doldurulmuştur. Balonlara sarıçam örneklerinin toplam ağırlığının 1,5 katı kadar Sigma Aldrich'ten temin edilen p-Toluenesulfonyl chloride (Mw: 190,65) toz kimyasal maddesi ilave edilmiştir (Ermeş vd., 2012 , 2014a). Amaç tosil klorür kimyasal maddesi ile ön muamele yapılarak hücre duvarı içinde hidrofobik bir ortam oluşturmaktır. Bu sayede koyulacak olan hidrofobik kimyasalların hücre duvarı içine difüzyon ile girebilmesi amaçlanmıştır. Balonlar geniş kristalizasyon kaplarına alınmış ve manyetik karıştırıcıların üzerine sabitlenmiştir. Kristalizasyon kaplarının içlerine buz konularak ortam 5°C gibi bir sıcaklığa getirilmiştir. Balonlar 1 gün süre ile reaksiyon yapılmıştır. Şekil 3.2'de tosilasyon işlemi gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Tosilasyon reaksiyon işlemi

Tosilasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra tosilasyon grubu örnekleri cam balonlardan çıkartılıp 300 ml'lik beherlere alınmıştır. Odun örnekleri üzerine saf su eklenerek örnekler yıkanmaya başlamıştır. İlk bir saatte 6 defa, kalan beş saatte 5 defa olmak üzere saf su değiştirme işlemi yapılmış ve örnekler saf su içerisinde bir gün süre ile bekletilmiştir (Ermeydan vd. 2012; 2014a). Bir gün sonunda 65°C'lik kurutma fırınlarına koyularak bir gün bekleme işlemine geçilmiştir. Bir günün sonunda alınan odun örnekleri analitik terazi ve kumpas yardımı ile ağırlık ve ölçüleri alınıp değerler bilgisayar ortamında kaydedilmiştir.

3.2.2 Polistiren modifikasyonu

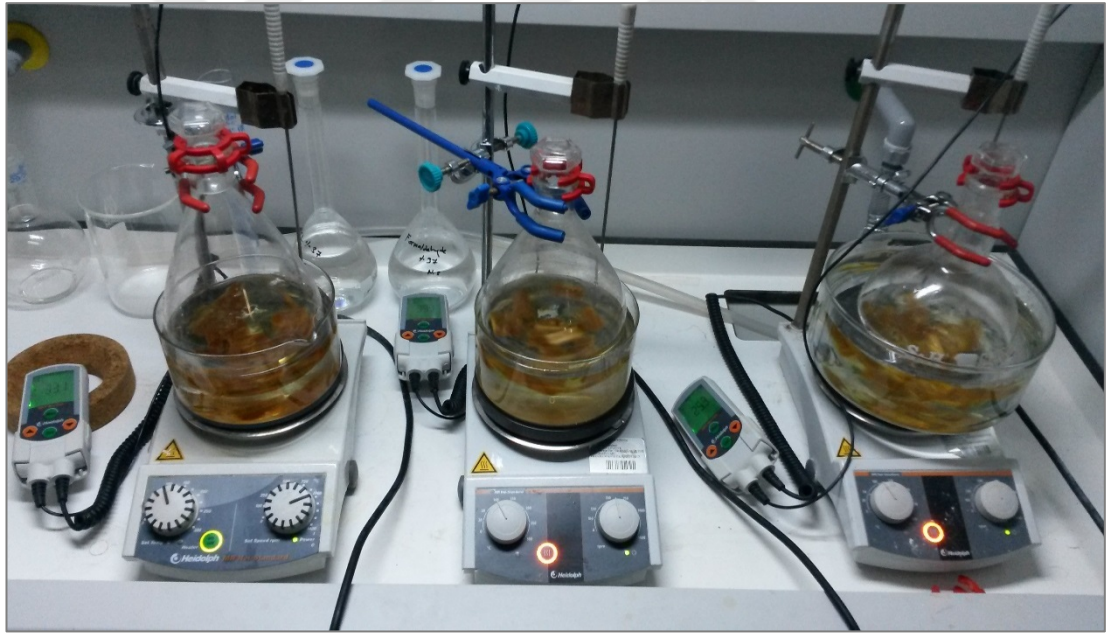


Şekil 3.3: Hücre çeperleri içinde stiren polimerizasyonunun şematik gösterimi (Ermeydan vd., 2014)

Polistiren modifikasyonunda, öncelikle stiren monomerleri tosil klorür ile reaksiyona sokularak aktive edilen hücre çeperi içerisine empenye edilmiştir ve gerekli sıcaklık ve başlatıcı ile reaksiyon gerçekleşmiştir. Şekil 3.3'te kaba halde reaksiyon şeması gösterilmektedir. Reaksiyonlar sırasında 60 adet sarıçam örneği kullanılmıştır.

Benzoil peroksit, stiren için radikal başlatıcı olarak kullanılmıştır. Benzoil peroksiti saflaştırmak için takip eden işlemler yapılmıştır. %75'lik benzoil peroksit hassas terazi yardımı ile 100 ml bir beher içerisine 25 gr olacak şekilde tartılmıştır. Bir başka 500 ml behere diklorometan organik çözücüsü mezür yardımı ile 250 ml olacak şekilde tartılmıştır. 25 gr benzoil peroksit kimyasalı diklorometan içeren beherin içerisine dökülüp cam çubuk yardımı ile karıştırılmıştır. Beherin üzeri saat camı ile kapatılarak buzdolabına konulmuş ve kristallenme işlemi için beklemeye geçilmiştir. 2 günlük bir süreden sonra beher buzdolabından alınmıştır. Vakum filtrasyonu ile kristal parçacıkları ayrılmıştır ve 50 ml bir behere koyulmuştur. Beher 65°C de kurutma fırınına koyularak kristallerin tam kuruması beklenmiştir. 1 gün sonunda fırından çıkartılan beherin ağzı hava almayacak şekilde parafin ile

sarılmıştır ve reaksiyon için hazır hale getirilmiştir. Buzdolabında bekletilen Sigma Aldrich'ten temin edilen sıvı stiren, mezür yardımı ile 500 ml beherlere 200 ml olarak dökülmüştür. Daha önce kurutulmuş olan benzoil peroksit kimyasalından hassas terazi yardımı ile 6'şar gram tartılarak stiren içerisine dökülmüştür. Benzoil peroksit stiren içerisinde manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılarak çözünmüştür. Stiren içeren beherler 500 ml reaksiyon balonlarına koyulmuştur ve üzerlerine tosilasyon işlemine uğramış, kuru halde ağırlık ve ölçümleri alınmış olan sarıçam örnekleri eklenmiştir. Balonlara 1'er saat vakum uygulanmıştır ve bir gün süre ile bekleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bir günün sonunda 3'er balon için 133 ml DMF mezür yardımı ile beherlere tartılmıştır ve reaksiyon balonlarına eklenmiştir. %60 stiren ve %40 DMF oranı gerçekleştirilmiştir. Daha sonra reaksiyonlara 5'er dakika azotlu vakum uygulanmıştır. Vakum sonrası balonlar gliserin içeren kristalizasyon kaplarına sabitlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 70°C sabitlenerek bir gün süre ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.4'te gerçekleştirilmiş olan reaksiyon gösterilmiştir.



Şekil 3.4: Stiren reaksiyon işlemi

Reaksiyon tamamlandıktan sonra balonların içerisindeki sıvılar boşaltılmıştır. Balonların içerisine aseton dökülerek yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. İlk bir saat içerisinde 15 dakika süre ile, kalan beş saat için saat başı aseton değişimi yapılarak toplam 6 saat yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Aseton boşaltıldıktan sonra distile su ilavesi gerçekleştirilerek bu sefer de bir gün boyunca su ile yıkama yapılmıştır. Yıkama işlemi bittikten sonra numuneler 65°C'lik kurutma fırınlarına koyularak bir

gün bekleme işlemine geçilmiştir. Bir günün sonunda alınan odun numunelerinin analitik terazi ve kumpas yardımı ile ağırlık ve ölçüleri alınıp bilgisayar ortamında kaydedilmiştir.

3.2.3 Polikaprolakton modifikasyon işlemi

Polikaprolakton modifikasyonu için 60 adet sarıçam örneği seçilmiştir ve seçilen örnekler 65°C sıcaklığındaki kurutma fırınına koyularak 1 gün süre ile bekletilmiştir. Kurutma işleminin sonucunda örneklerin hassas terazi ve kumpas yardımı ile ağırlık ve ölçümleri alınarak bilgisayar ortamında kaydedilmiştir. Örnekler 1000 ml genişliğindeki reaksiyon balonlarına alınmıştır. Balonlara Sigma Aldrich'ten temin edilen DMF 200'er ml eklenmiştir ve 5 dakika vakum uygulanmıştır. Örnekler cam balonlar içerisinde bir gün bekletilmiştir. 250 ml beherlere Sigma Aldrich marka ϵ -kaprolakton sıvı monomerden 100 gr tartılmıştır ve içerisine 4'er gr Sigma Aldrich marka kalay(II)etilhekzonat sıvı kimyasalı katalizör olarak ilave edilmiştir. Beherler plastik pipet yardımı ile karıştırılmıştır. Karışımlar DMF ile şişirilen reaksiyon balonlarındaki örneklerin üzerine boşaltılmış ve bir gün süre ile ahşaba difüzyonu için bekletilmiştir. Reaksiyon karışımını seyreltmek için 100'er ml DMF kimyasalı balonlara eklenmiştir ve birer dakika azot uygulanmıştır. Daha sonra balonlar gliserin içeren kristalizasyon kaplarına sabitlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 105°C sıcaklığa sabitlenerek bir gün süre ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.5'da gerçekleştirilmiş olan reaksiyon gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Polikaprolakton reaksiyon işlemi

Reaksiyon tamamlandıktan sonra balonların içerisindeki sıvılar boşaltılmıştır. Balonların içerisine aseton dökülerek yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. İlk bir saat içerisinde 15 dakika süre ile, kalan beş saat için saat başı aseton değişimi yapılarak toplam 6 saat yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Aseton boşaltıldıktan sonra distile

su ilavesi gerçekleştirilerek bu sefer de bir gün boyunca su ile yıkama yapılmıştır. Yıkama işlemi bittikten sonra numuneler 65°C'lik kurutma fırınlarına koyularak bir gün bekleme işlemine geçilmiştir. Kurutma sonunda alınan odun numunelerinin analitik terazi ve kumpas yardımı ile ağırlık ve ölçüleri alınıp bilgisayar ortamında kaydedilmiştir.

3.2.4 Çözücü kontrol örneklerinin hazırlanması

3.2.4.1 Piridin+DMF işlemi

Tam kuru halde ağırlık ve ölçümleri alınmış örnekler 100 ml genişliğindeki cam balonlara alınmıştır. Üzerilerine numune seviyelerini geçecek şekilde piridin ilave edilerek 45 dakika 760mmHg vakum uygulanmıştır. Vakum işleminden sonra numuneler bir gün süre ile piridin içinde bekletilmiştir. Bir gün bekletilen balonların içinden piridin boşaltılmış ve balonların içerisine DMF koyulmuştur. Balonlar bir gün süre ile DMF içerisinde bekletilmiştir. Bir günün sonunda balonların içerisine tekrar DMF kimyasalı eklenmiştir ve 5 dakika azot uygulanmıştır. Daha sonra balonlar gliserin içeren kristalizasyon kaplarına sabitlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 85°C'ye sabitlenerek bir gün süre ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra balonların içerisindeki sıvılar boşaltılmıştır. Balonların içerisine aseton dökülerek yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. İlk bir saat içerisinde 15 dakika süre ile kalan 5 saat için saat başı aseton değişimi yapılarak toplam 6 saat yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Aseton boşaltıldıktan sonra distile su ilavesi gerçekleştirilerek bu sefer de bir gün boyunca su ile yıkama yapılmıştır. Yıkama işlemi bittikten sonra numuneler 65°C'lik kurutma fırınlarına koyularak bir gün bekleme işlemine geçilmiştir. Bir günün sonunda alınan ahşap örnekler analitik terazi ve kumpas yardımı ile ağırlık ve ölçüleri alınıp bilgisayar ortamında kaydedilmiştir.

3.2.4.2 DMF işlemi

Daha önce belirtilen boyutlarda hazırlanan ve tam kuru ağırlık ve ölçümleri hazırlanan örnekler 100 mililitrelik reaksiyon balonlarına alınmıştır. Balonların içerisine dimetilformamid (DMF) kimyasalı eklenmiştir ve balonlara 45 dakika vakum uygulanmıştır. Vakum sonunda numuneler dmf içerisinde bir gün süre ile bekletilmiştir. Daha sonra üzerilerine tekrar dmf eklenerek 5 dakika azot uygulanmıştır. Daha sonra reaksiyon işleme hazır hale getirilmiştir. Balonlar diğer işlemlerde de olduğu gibi gliserin içeren kristalizasyon kaplarına sabitlenmiştir.

Reaksiyon sıcaklığı 85°C sıcaklığa sabitlenerek bir gün süre ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra balonların içerisindeki sıvılar boşaltılmıştır. Balonların içerisine aseton dökülerek yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. İlk bir saat içerisinde 15 dakika süre ile kalan 5 saat için saat başı aseton değişimi yapılarak toplam 6 saat yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Aseton boşaltıldıktan sonra distile su ilavesi gerçekleştirilerek bu sefer de bir gün boyunca su ile yıkama yapılmıştır. Yıkama işlemi bittikten sonra numuneler 65°C'lik kurutma fırınlarına koyularak bir gün bekleme işlemine geçilmiştir. Bir günün sonunda alınan odun numunelerinin analitik terazi ve kumpas yardımı ile ağırlık ve ölçüleri alınıp bilgisayar ortamında kaydedilmiştir.

3.3 Mantar Çürüklük Testleri

Modifikasyon yapılmış sarıçam örneklerinden her modifikasyon grubu için 20 adet seçilerek mantar çürüklük deneyi hazırlıklarına başlatılmıştır. Referans olarak da 200 adet sarıçam örneği kullanılmıştır. Seçilen örneklerin yarısına EN84 (1997) standardına göre yıkanma testi uygulanmıştır. EN84 test prosedürü ile yıkanma etkisi sebebi ile örneklerde olası bir kimyasal madde kaybının örneklerin mantar çürüklüğü dayanımına etkisini test etmek amacı ile gerçekleştirilmiştir. Örnekler büyük plastik bir tepsiye alınarak üzerilerine saf su ilave edilmiştir. 14 gün içerisinde 9 defa saf su değiştirme işlemi uygulanmıştır. Aynı işlemler seçilen kontrol örneklerine de uygulanarak yıkanma işlemi tamamlanmıştır. 14 günün sonunda örnekler olası bir çatlak oluşumunun önüne geçmek için hava ortamında bekletilmiştir. Örnekler 103°C'de kurutma fırınlarına alınarak bir gün süre ile kurumaları beklenmiştir. Bir günün sonunda örneklerin ağırlık ve ölçümleri alınarak mantar deneyine hazır hale getirilmişlerdir. Hazırlanan örneklerin bir kısmı Şekil 3.6'de gösterilmiştir.

Mantar çürüklük testi için EN 113 (1980) standardı modifiye edilerek uygulanmıştır. Yıkanmış örneklere eşit sayıda olacak şekilde kontrol ve yıkanmamış modifikasyonlu sarıçam örnekleri seçilmiştir. Kontrol örnekleri 103°C'de kurutma fırınlarında bekletilmiştir. Bir günün sonunda ağırlık ve ölçümleri alınan kontrol örnekleri ve yıkanmamış olan modifikasyon örnekleri de mantar deneyine hazır hale getirilmiştir. Hazır hale gelen örnekler sonucunda besiyer hazırlama aşamasına geçilmiştir. 750 ml saf su hazırlanmış ve 1000 ml genişliğindeki erlenlere dökülmüştür. 36 gr mantar besini olan malt ekstrakt agar tartılarak erlenlere ilave

edilmiştir ve erlenlerin ağzı alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Besiyer içeren erlenler Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Mantar deneyi için seçilen örnekler



Şekil 3.7: Besiyer çözeltilerinin hazırlanışı

Erlenler 120°C’ye ayarlanmış olan otoklava koyularak otoklav 20 dakika çalıştırılmıştır. Otoklavdan alınan erlenler UV kabinine yerleştirilmiş ve hazırlanan agar çözeltileri petri kaplarına yarısını geçecek şekilde dökülmüştür. İşlem tamamlandıktan sonra petri kapları ve agar çözeltileri UV kabininde bir gün süre ile bekletilmiştir. Mantar aşılana hazır hale gelen petri kaplarına beyaz çürüklük ve esmer çürüklük mantarları olan *Coniophora puteana* (CP) ve *Coriolus versicolor*

(CV) mantarları yerleştirilmiş ve ara ara mantar gelişimleri kontrol edilerek iki hafta süre ile petri kapları 20°C %65 bağıl nemli iklimlendirme dolabında bekletilmiştir. Şekil 3.8’de petri içerisinde gelişen mantar örnekleri gösterilmiştir.



Şekil 3.8: Petri içinde gelişen mantar örnekleri

Örnek koyulmaya hazır hale gelen petri kaplarının içerisine tam kuru ağırlıkları alınmış olan örnekler sterilize edilmiş cımbız ve makas yardımı ile ilave edilmiştir. Her bir petri içinde bir modifiyeli örnek bir de kontrol örneği olacak şekilde yerleştirme yapılmıştır. İşlem tamamlandıktan sonra petri kapları iklimlendirme kabinlerine alınarak iki ay beklemek üzere ile mantar gelişimleri gözlenmiştir.

3.3.1 İstatistiksel Yöntemler

Veriler SPSS 18.0 istatistik paket programı kullanılarak ve % 95 güven düzeyi esas alınarak analiz edilmiştir. Test örnekleri ile bunlara ait kontrol örneklerinin arasında, araştırılan mantar çürüklük testindeki ağırlık kaybı değerleri ve renk değişimi üzerine istatistiksel anlamda bir farklılık olup olmadığı basit varyans analizi (BVA) ile belirlenmiştir. Etkilemenin anlamlı çıkması halinde ortalama değerler “SNK” homojenlik grupları ile karşılaştırılmıştır.

3.4 Yüzey Analizleri

3.4.1 UV yaşlandırma testi

Deney için sarıçam örnekleri Proxxon marka mini daire testere yardımı ile (R x T x L) 0,5 x 5 x 5 cm boyutlarında kesilmiştir. Hazırlanan malzemelere sırası ile bölüm

3.2’de belirtilen prosedürlerle tosilasyon, polistiren, polikaprolakton modifikasyonları yapılmış ve çözücü kontrolleri hazırlanmıştır. Modifikasyonu tamamlanan numuneleri UV yaşlandırma cihazına koyabilmek için ikili biçimde gruplayarak poliüretan yapıştırıcı ile birbirlerine yapıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.9’da örnek bir numune gösterilmiştir.



Şekil 3.9: UV yaşlandırma öncesi hazırlanan örnekler



Şekil 3.10: UV yaşlandırma test cihazı

Gösterilen şekilde hazırlanan örnekler Şekil 3.10’de gösterilen Atlas marka iklimlendirme cihazına yerleştirilmiştir. Cihazın çalışmasında ASTM 6154 Cycle 1 standartları uygulanmıştır. İlk 8 saatlik dilimde UV işlemi, sonraki 4 saatlik dilimde kondenzasyon işlemi ve tekrar 8 saatlik UV işlemi gerçekleşmiş ve bu döngü devam etmiştir. Başlangıç ölçümünün ardından cihaz ilk hafta boyunca 24 saatte bir durdurularak renk ve pürüzlülük ölçümleri alınmıştır. Daha sonra cihaz aralıksız bir

hafta çalıştırılıp durdurulmuştur ve tekrar ölçümler gerçekleştirilmiştir. 3 hafta daha aynı rutin gerçekleştirilerek toplamda 672 saat çalışma ortamı yaratılmıştır.

3.4.2 Temas açısı ölçümleri

Temas açısı ölçümleri Attension/Theta Lite cihazıyla yapılmıştır. Her örnek için, 4 damla 5 µL distile su tanjansiyel yüzeyin farklı noktalarına damlatılmış, 30 saniye boyunca temas açısı ölçümü alınmıştır. Her grup için 4 adet örnek kullanılmış, sonuçlar 16 temas açısı sonucunun ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

3.4.3 Renk ölçümü

UV yaşlandırmaya tabi tutulacak örnekler Atlas UV yaşlandırma cihazına konmadan önce başlangıç olarak renk ve pürüzlülük testleri uygulanmıştır. Renk ölçümü CM-2600d Konica Minolta marka Şekil 3.11'deki ölçüm aleti ile gerçekleştirilmiştir.



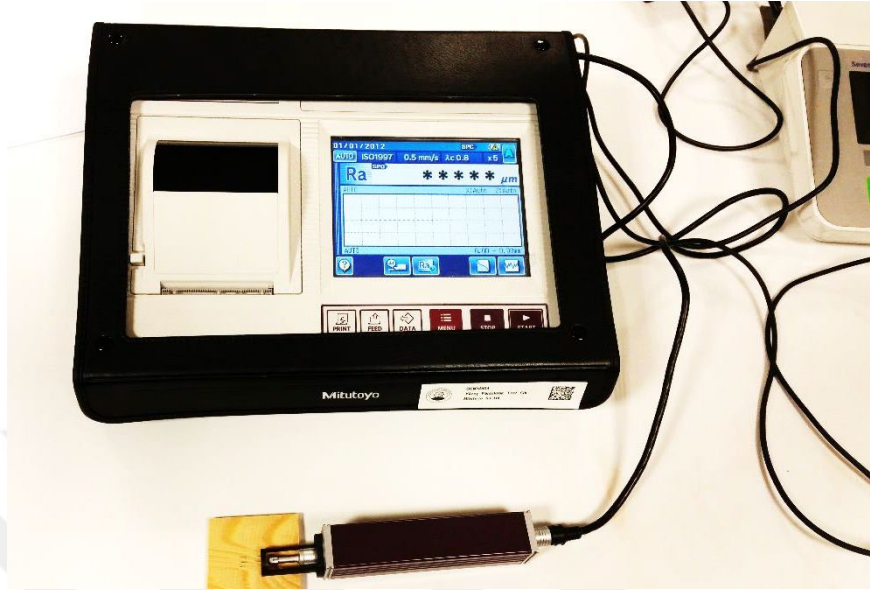
Şekil 3.11: Renk ölçüm cihazı

Cihaz açılıp kalibrasyonu gerçekleştirildikten sonra numuneler küre biçimindeki optik sensörün altına yerleştirilerek renk ölçümü gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 8 mm çapındaki sensör ve 10°'lik gözlem açısı ile yapılmıştır. CIE renk sistemine göre L*a*b* renk parametreleri belirlenerek yapılmıştır. Değerleri Spectra magic nx programı yardımı ile bilgisayar ortamına aktarılmıştır (Yildiz vd., 2011).

3.4.4 Yüzey pürüzlülük ölçümü

Yüzey pürüzlülük testleri DIN 4768 standartlarında Mitutoyo Sj-310 marka şekil 3.12'teki pürüzlülük ölçer cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm cihazında R_a , R_y ve R_z değerleri ölçülmüştür. Burada R_z değeri incelenmiş olup bu değer düzensizliklerin 10 noktalı yüksekliğinin aritmetik ortalaması olarak bilinmektedir. Yüzey

pürüzlülüğü 0,5 µm hassasiyet ile ölçülmüştür ve ölçümler lif yönlerine dik olarak gerçekleştirilmiştir (Yildiz vd., 2013). Cihazın uç kısmı örnek üzerinde hareket ederek işlem gerçekleştirilmiştir ve her örnek için 4'er tane ölçüm alınmıştır.



Şekil 3.12: Pürüzlülük ölçüm cihazı

3.4.5 ATR-FTIR analizi

Seçilen modifikasyonlu örneklerin FT-IR spektrumları için bir universal ATR aksesuarı olan Bruker marka cihaz kullanılmıştır. Ölçümler 4000 - 400 cm^{-1} dalga boyları arasında yapılmıştır. 4 cm^{-1} çözünürlükte, örneklerin teğetsel yüzeyleri temel alınarak her örnek için 4 adet ölçüm olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

3.4.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

SEM ile referans ve modifiye odun örneklerinin morfolojisi incelenmiştir. Hizmet alımı yoluyla yapılan bu analizde LFD detektörlü bir (E)SEM cihazı (Quanta 200 FEG, FEI Instruments, USA) kullanılmış, görüntüleme 10 kV ile 7-9 mm örnek-detektör mesafesiyle ve 3,0 nm spot ölçüsüyle yapılmıştır.

3.5 Fiziksel Analizler

3.5.1 Ağırlık ve hacim artış değerleri

Modifikasyona uğrayacak olan örneklerin hepsinin reaksiyon önceleri tam kuru ağırlık ve ölçümleri alınmıştır. Deneysel prosedürler işlendikten sonra modifikasyon sonrası tam kuru ağırlık ve ölçüm alma işlemleri de gerçekleştirilmiştir. Örneklerin ağırlık artışı değerleri aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (3.1).

$$A = \frac{M_s - M_i}{M_i} \times 100 \quad (3.1)$$

Denklem 3.1’de, A: ağırlık artışı değerini, Ms: modifikasyon sonrası ağırlığı(g), Mi: modifikasyon öncesi ağırlık değerini (g) göstermektedir.

Numunelerin modifikasyon öncesi ve sonrası hacim değerleri aşağıdaki formüller ile hesaplanmıştır (3.2) (3.3).

$$V_i = L_e \times L_b \times L_y \quad (3.2)$$

$$V_s = L_e \times L_b \times L_y \quad (3.3)$$

Denklem 3.2 ve 3.3’te Vi: modifikasyon öncesi ilk hacim değerini, Vs: modifikasyon sonrası ilk hacim değerini, Le: en, Lb: boy Ly: yükseklik değerlerini göstermektedir.

Buradan da numunelerin hacim artış değerleri aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır (3.4).

$$V_u = \frac{V_s - V_i}{V_i} \times 100 \quad (3.4)$$

Denklem 3.4’te Vu: modifikasyon sonrası hacim artış değerini, Vs: son hacim, Vi: ilk hacim değerlerini göstermektedir.

3.5.2 Şişme (S) ve daralma katsayısı (ASE) testi

Modifikasyon sonrası her gruptan seçilen örneklere daralma katsayısı (ASE) testi uygulanmıştır (Rowell ve Ellis, 1978). Örnekler 100 ml genişliğindeki beherlere konularak üzerlerine saf su ilave edilmiştir. Örnekler saf su içerisinde 5 gün boyunca bekletilmiş, 5 günün sonunda ıslak halde çıkarılan numunelerin tartım ve ölçümleri alınmış ve malzemeler 65°C’de kurutma fırınlarına koyularak bir gün süre ile bekletilmiştir. Kuruyan örneklerin tartım ve ölçümleri alınarak tekrar saf suda 5 gün boyunca bekletme işlemi yapılmıştır. Islak halde tekrar tartılıp ölçülen numuneler yine aynı prosedürler uygulanarak kurutma fırınına bir gün süre ile koyulmuştur. 2.kez tam kuru halde ağırlık ve ölçümleri alınan numunler için daralma katsayısı deneyi sonlanmıştır. Numunelerin şişme katsayılarını hesaplamak için ıslak haldeki hacimler (Vi) ve kuru haldeki hacimlerden (Vk) yararlanılmıştır. Şişme katsayısı aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır (3.5).

$$S = \frac{V_i - V_k}{V_k} \times 100 \quad (3.5)$$

Denklem 3.5'te S: şişme katsayısını, V_i : ıslak haldeki hacimi, V_k : kuru haldeki hacim değerini göstermektedir.

Daralma katsayısı hesaplanırken ise öncelikle kontrol örneklerinin şişme katsayısı ortalamaları (S_o) hesaplanmıştır. Daha sonra malzemenin şişme katsayısının ne olduğu (S_m) hesaplanmıştır. Daralma katsayısı aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır (3.6).

$$ASE = \frac{S_o - S_m}{S_m} \times 100 \quad (3.6)$$

Denklem 3.6'da ASE: daralma katsayısını, S_o : şişme katsayısı ortalamalarını, S_m : şişme katsayısını ifade etmektedir.

3.5.3 Su alma ve yıkanmayla madde kaybı hesaplamaları

Daralma katsayısı deneyi gerçekleştirildikten sonra su alma miktarları ve madde kaybının ne kadar olduğu da hesaplanabilmektedir. Örneklerin ne kadar su aldığı ıslak haldeki ağırlıkları (M_i) ve kuru haldeki ağırlıkları (M_k) yardımı ile bulunmuştur. Su alma sonucu aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır (3.7).

$$WU = \frac{M_i - M_k}{M_k} \times 100 \quad (3.7)$$

Denklem 3.7'de WU: su alım oranını, M_i : ıslak haldeki ağırlığı, M_k : kuru haldeki ağırlığı ifade etmektedir.

Yıkanma ile madde kaybı oranı (YMK) ise örneklerin başlangıç ağırlığından (M_i) son ağırlığı (M_s) farkının başlangıç ağırlığına oranı ile bulunmaktadır. ASE testi esnasındaki yıkanmanın 1. ve 2. döngüsünde ayrı ayrı hesaplanarak bulunmaktadır. Yıkanma ile madde kaybı değeri aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır (3.8).

$$YMK = \frac{M_i - M_s}{M_i} \times 100 \quad (3.8)$$

Denklem 3.8'de YMK: yıkanma ile madde kaybını, M_i : başlangıç ağırlığını, M_s : son ağırlığı ifade etmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde modifikasyon sonrası örneklerdeki fiziksel ve kimyasal değişimlere ait bulgular, mantar testi sonuçları ve UV yaşlandırma işlemi sonrası yapılan testlerin sonuçları verilmiştir.

4.1 Modifikasyon işlemleri, ağırlık ve hacim değişimleri:

Modifikasyon sonrası sarıçam örneklerinin ağırlık ve hacim artışı değerleri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1: Modifikasyon sonrası ağırlık ve hacim değişimleri

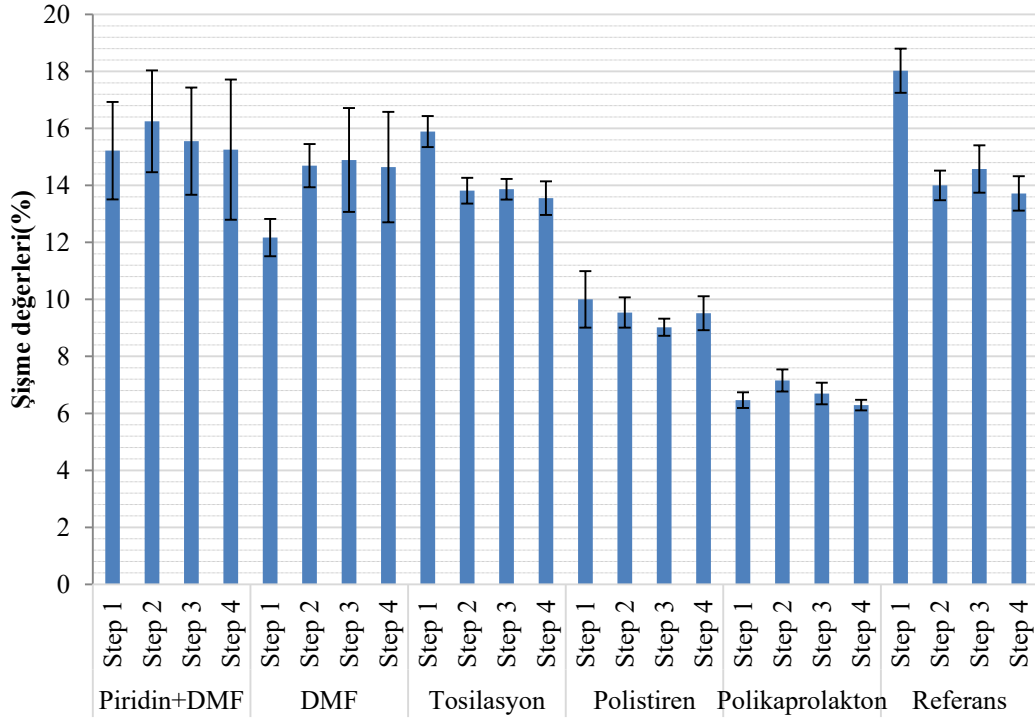
Ahşap numuneleri	Ağırlık artışı	Hacim artışı
Piridin + DMF	-1,3(±0,1)	0,2 (±1,1)
DMF	-1,6(±1,5)	0,5(±0,7)
Tosilasyon	7,4(±0,5)	4,4(±0,8)
Polistiren	45,0(±5,4)	6,5(±1,5)
Polikaprolakton	14,9(±2,0)	4,6(±1,2)

Buradan hareket ile en fazla ağırlık ve hacim artış değerinin polistiren modifikasyonunda olduğu görülmektedir. Tosilasyon modifikasyonu da hem ağırlık artışına hem de hacim artışına sebep olduğu anlaşılmaktadır. Tosilasyon işlemi ardına uygulanan polistiren modifikasyonu sonucunda polimerik malzemenin odunun hem hücre çeperini hem de lümen bölgelerini doldurduğu düşünülmektedir. Tosilasyon işlemine göre daha fazla hacim artışı göstermesini hücre çeperine polistiren polimerlerinin yerleştiği sonucu çıkarılmıştır. Polikaprolakton modifikasyonunda da hacim artışı görülmüş ve bunun da yoğunlukla hücre çeperi içerisinde oluşan polimer zincirleri olduğu ilerde elektron mikroskobu analizlerine ait bulgularla da tespit edilmiştir. Diğer yandan solvent modifikasyonlarında kayda değer bir ağırlık artışı olmamıştır. Hacim artışları da çok düşük seviyededir. DMF sebebiyle hacim artışının piridin+DMF’e göre biraz daha belirgin olması, sadece DMF uygulanan işlemdeki 105°C gibi bir sıcaklıkta kısmen çözünen ligninin tekrar yapı içinde çökmesiyle gerçekleşme olasılığı olduğu düşünülmektedir.

4.2 Boyutsal stabilite ve su iticiliği testleri

4.2.1 Şişme ve boyutsal stabilite (ASE)

Modifikasyonlar sonrasında yapılan şişme testi sonuçları Şekil 4.1’de gösterildiği gibidir.



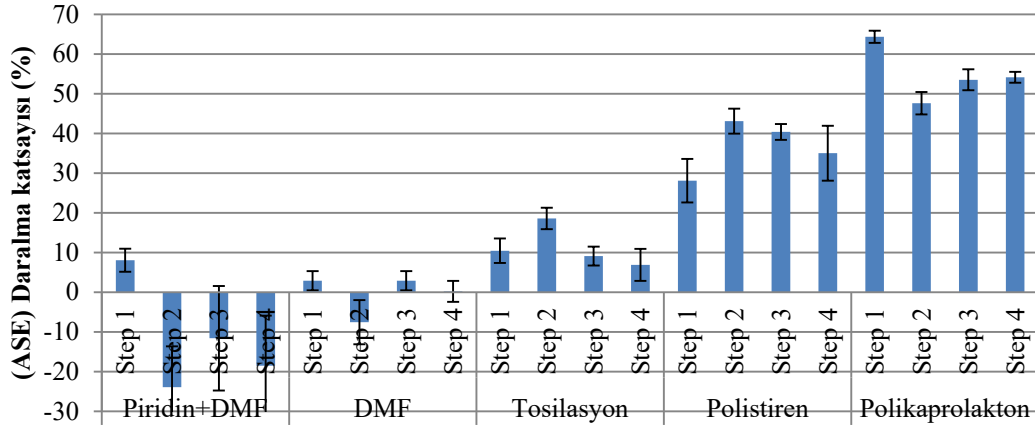
Şekil 4.1: Modifikasyon sonrası hacimsel şişme (%) grafiği

Referans numuneleri ortalama % 15 şişme göstermiştir. Şişme grafiğine bakacak olursak en az şişme oranının polikaprolakton ve polistiren modifikasyonlarında olduğu görülmektedir. Buradan hareket ile tosilasyon ile muamele görüp hidrofobiklik yaratılmış örneklerin polistiren modifikasyonunda polimerin hücre çeperi içine girdiği daha net anlaşılmaktadır. Hücre çeperinin doldurulması, su girişini bloke ederek şişmeyi önlediği bilinmektedir (Ermeýdan vd., 2014). Aynı şekilde polikaprolakton modifikasyonunda da ϵ -kaprolakton monomerinin hücre çeperi içine difüze olduğu, burada polimerleştiği ve ortamı hidrofobik hale getirdiği görülmüştür. En düşük şişmenin polikaprolakton örneklerinde olduğu anlaşılmaktadır (6%).

Tosilasyon modifikasyonunda tosil klorür maddesinin odunu hidrofobikleştirerek referansa oranla daha az şişmeye sebep olduğu görülmüştür (%14). Solvent modifikasyonlarında ise solventlerin odunların hücre çeperi içine kalıcı şekilde

girmedığı bilinmektedir ve referans ile yaklaşık olarak aynı oranda şişme gözlemlenmiştir.

Modifikasyonlar sonrasında hesaplanan boyutsal stabilite (ASE) testi sonuçları Şekil 4.2’de gösterildiği gibidir.

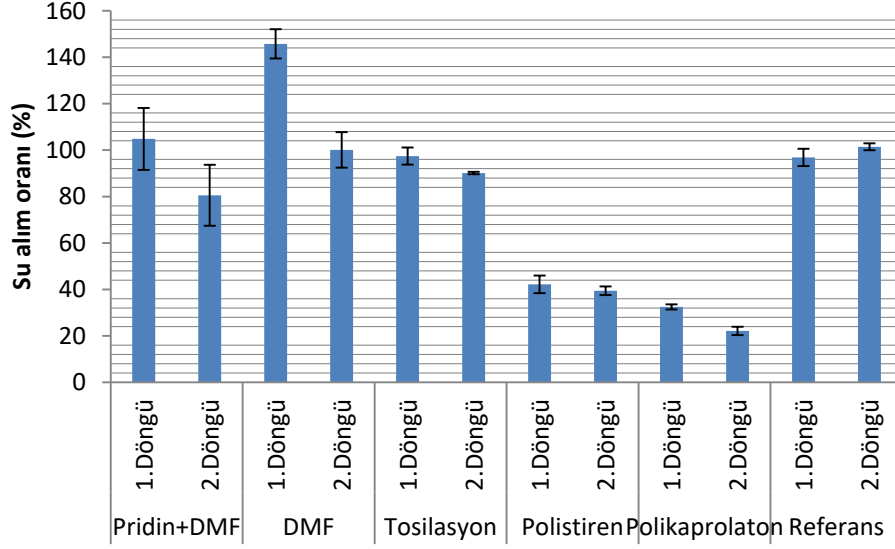


Şekil 4.2: Modifiye örneklerin (ASE) Daralma katsayısı (%) grafiği

ASE(daralma katsayısı) şişme arttıkça azaldığı bilinmektedir. ASE, modifiyeli örneklerin şişmesi ile referans örneklerin şişmesinin karşılaştırılmasından doğan bir parametredir(bkz. Bölüm 3.5.2.). Yüksek ASE değeri yüksek boyutsal kararlılık anlamına gelmektedir. Polistiren modifikasyonunda ortalama %40, polikaprolakton modifikasyonunda %55 ASE değerleri gözlemlenmiştir. Solvent modifikasyonlarında negatif yönde bir daralma katsayısı mevcuttur. Bu da odunun içindeki ekstraktiflerin odunu terk etmesi ile açıklanmaktadır. Tosilasyon modifikasyonlarında ise ortalama %10 ASE değeri mevcuttur (Ermeýdan, 2014).

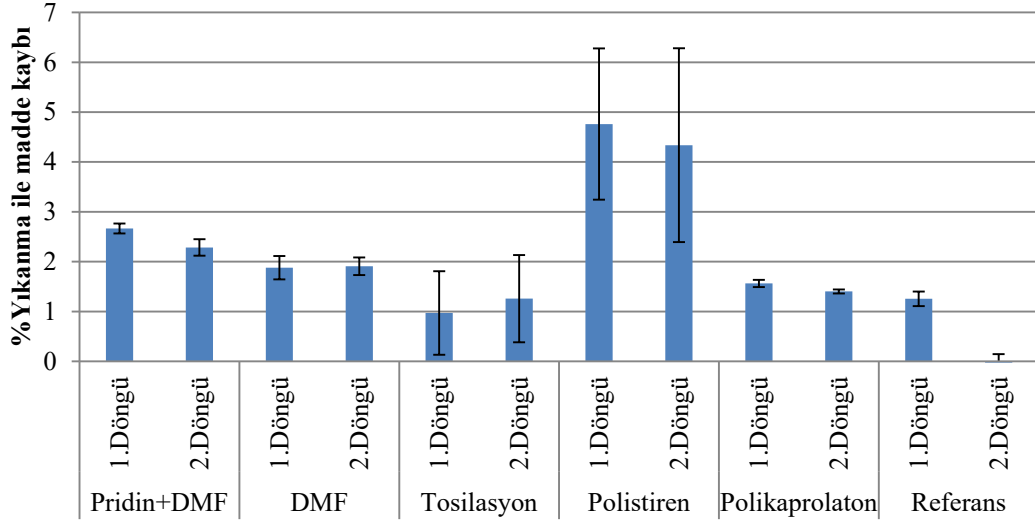
4.2.2 Su alma ve yıkanmayla madde kaybı test sonuçları

Su alma şişme ile paralel olarak ilerlemektedir. Şekil 4.3’deki su alma oranlarını belirten grafikte de görüldüğü gibi solvent modifikasyonlarından sonra odunun içindeki ekstraktiflerin uzaklaşması ile referans kadar veya referanstan daha fazla su emdiği görülmektedir. Polistiren ve polikaprolakton modifikasyonlarında ise hücre çeperinin kimyasal ile dolmuş olmasından dolayı su alım miktarlarının çok düştüğü anlaşılmaktadır. Tosilasyon örneklerinde ise tosil klorür maddesinin odunu kısmen hidrofobikleştirmesinden dolayı referansa oran ile ortalama %10 daha az su alımı olmuştur.



Şekil 4.3: Modifikasyon sonrası Su alım oranı (%) grafiği

Modifikasyonlar sonrası yıkanma ile madde kaybı hesaplama sonuçları Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Modifikasyon sonrası %Yıkanma ile madde kaybı grafiği

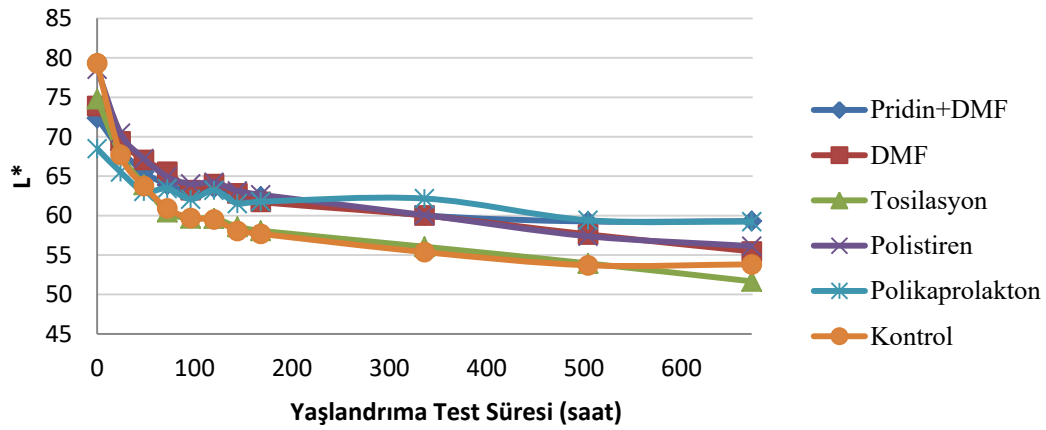
ASE testi sırasında elde edilen yıkanma verileri ışığında referans örneklerin yıkanma sonucunda %2 dolaylarında ağırlık kaybettiği anlaşılmıştır. Polikaprolakton ve tosilasyon modifiye örneklerin de %2 kadar ağırlık kaybetmesi, modifikasyonların stabilitesini göstermektedir. Polistiren modifikasyonunda ise ağırlık kayıpları ortalama %8 dolayındadır. Bunun sebebi lümenlerde biriken polistiren homopolimerlerinin bir kısmının ASE testi boyunca yıkanmış olması olarak bilinmektedir (Ermeýdan vd., 2014a). Pridin+DMF ve yalnız DMF çözücü kontrol

grupları ise çözücülerin hücre çeperi yapısında yaptığı minimal kimyasal değişimlerden ötürü %4 kadar madde kaybı olduğu düşünülmektedir.

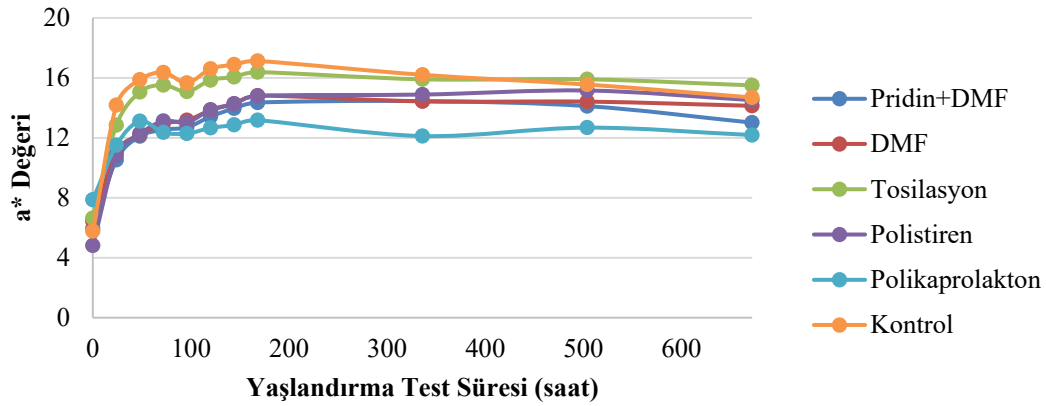
4.3 Hızlandırılmış UV-Yaşlandırma Testi Sonuçları

4.3.1 Renk değişimleri

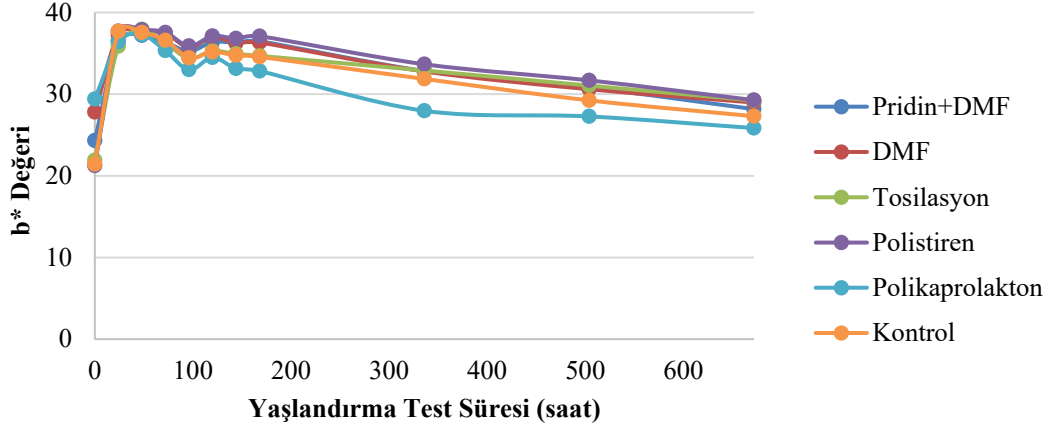
672 saat UV yaşlandırma testine maruz kalmış modifikasyonlu sarı çam örneklerinin renk değişimleri incelenmiştir. Test sonucunda L*, a* ve b* değerleri incelenerek grafikler oluşturulmuştur. L*, a* ve b* değerlerine ait renk değişim sonuçları Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.5: 672 saat sonucu L* değeri değişimi



Şekil 4.6: 672 saat sonucu a* değeri değişimi



Şekil 4.7: 672 saat sonucu b* değeri değişimi

L (Lightness) açıklık koyuluk farkı olmak ile birlikte a*, kırmızılık ve yeşillik farkını b* ise sarılık ve mavilik farkını ifade etmektedir.

UV yaşlandırma ile birlikte L* değerlerinin azaldığı ve ters orantılı olarak a* ve b* değerlerinin arttığı görülmüştür. Açıklık-koyuluk değeri olan L* değeri, en fazla işlem görmemiş referans örneklerinde (%33) düşüş göstermiştir (Şekil 4.5). En az düşüş değeri polikaprolakton modifiye örneklerde (%13) gerçekleşmiştir, polistren modifiye örneklerdeki koyuluk ise %28 artmıştır. CIE sistemine göre a* değerinin artması kırmızılık anlamına gelmektedir. Tüm örneklerde a* değerinin arttığı görülmektedir (Şekil 4.6). Yine a* değeri en az polikaprolakton modifiye odun örneklerinde değişmiş ve böylece en başarılı sonuç görülmüştür. -b* değerleri mavi renklenmenin arttığına işaret olsa da tüm örneklerde başlangıca göre b* değerleri pek değişmemiştir. Başlangıçtan 24 saate kadar sararmanın (+b*) daha sonra zamanla azaldığı görülmektedir (Şekil 4.7).

Çalışmada, solvent grubunda UV'ye karşı bir dayanım beklenmemektedir. Ancak DMF ve piridin+DMF ile işlem gören örneklerde renk değişimi polikaprolakton modifikasyonu hariç diğer gruplara kıyasla daha az bulunmuştur. Bu durum DMF'nin odunla muamelesi esnasında lignin yapısını çözmesi ile ilişkili olabilir.

4.3.2 Yaşlandırma sonucu makroskopik bulgular

Hızlandırılmış UV yaşlandırma testi modifiye örneklerde meydana gelen yüksek deformasyondan dolayı 672 saat ile sınırlı kalmıştır. Ölçümler sonrasında modifikasyon numunelerinin resimleri aşağıdaki gibi gözlenmiştir (Şekil 4.8-4.13). Öncelikle, makroskopik değerlendirmeler sonucunda örneklerin UV yaşlandırma

sonrasında koyulaştığı farkedilmektedir. Bu sonuç renk ölçümlerinde L* değerlerinin azalması olarak karşımıza çıkmıştır ve sonuçlar paralellik göstermektedir. Tüm örneklerde ilk 24 saatte renk değişimi gözle fark edilebilir seviyeye ulaşmıştır. Referans örneklerinde de test süresince önemli renk değişimleri olmuş, ilk 72 saatte çatlak oluşumu başlamış, devamında çatlaklar derinleşmiş ve artmıştır. Ayrıca test bitiminde örneklerin kırmızı renginin arttığı gözlenmiştir. Soventli örneklerden Pridin+DMF'de örnek yüzeylerinde çatlak oluşumuna pek rastlanmamış, bunun sebebinin sadece bu solvent karışımının odundaki plastikliği arttırması sonucu çatlak oluşumuna engel olabileceği şeklinde açıklanabilmektedir (Şekil 4.8). Yine bu örneklerin yüzeylerinde de yaşlandırma nedeniyle test sonunda doğru kırmızımsı renk görülmüştür. Yalnız DMF modifiye örnekler yaşlandırma nedeniyle koyu sarımsı renk almış ve örnek yüzeylerinde ilk 24 saatte önemli çatlak oluşumları gözlenmiş, test sonuna doğru çatlaklar artmış ve derinleşmiştir (Şekil 4.9). Tosilasyon modifiye örnekler de ilk 24 saatte sarımsı renk almış, daha sonra koyulaşmaya başlamıştır. Bu örneklerde de 48 saat sonra çatlaklar görülmüş ve test sonuna doğru çatlak sayısı ve derinliği artmıştır (Şekil 4.10). Polistiren modifiye örneklerde de sarımsı rengi test sonuna kırmızıya doğru dönüşmüştür. İlk 24 saatte oluşan küçük çatlaklar ilerleyen saatlerde artmış ve derinleşmiştir. Polikaprolakton modifiye örneklerin rengindeki değişimin az olduğu gözlenmiş olmasına rağmen örneklerde önemli çatlak oluşumları farkedilmektedir.

Tüm grupları kendi arasında çatlak oluşumu bakımından kıyasladığımızda en iyi sonucun piridin+DMF'de bunu polistiren referans ve tosilasyon örnekleri takip etmektedir. Modifikasyon işlemleri odunda çatlak oluşumunu arttırmıştır. Modifiye edilmiş örneklerde çatlak oluşumunu arttıran nedenin modifikasyon işlemleri sırasında odunun hücre çeperi içerisine doldurulan kimyasallar sebebiyle su döngüleri esnasında strese girmesi olarak açıklamak mümkün olmakla birlikte sıcaklık ve kimyasal uygulamasına maruz bırakılması da olabileceği düşünülmektedir. Tanjansiyel yüzeyi geniş örneklerde modifikasyon işlemi sonrasında da küçük çatlaklar görülmüş, ardından yaşlandırma test faktörleri bu çatlakları daha da derinleştirmiştir. Daha büyük örneklerde modifikasyon işlemlerinin çatlak oluşturmayacağı düşünülmektedir.



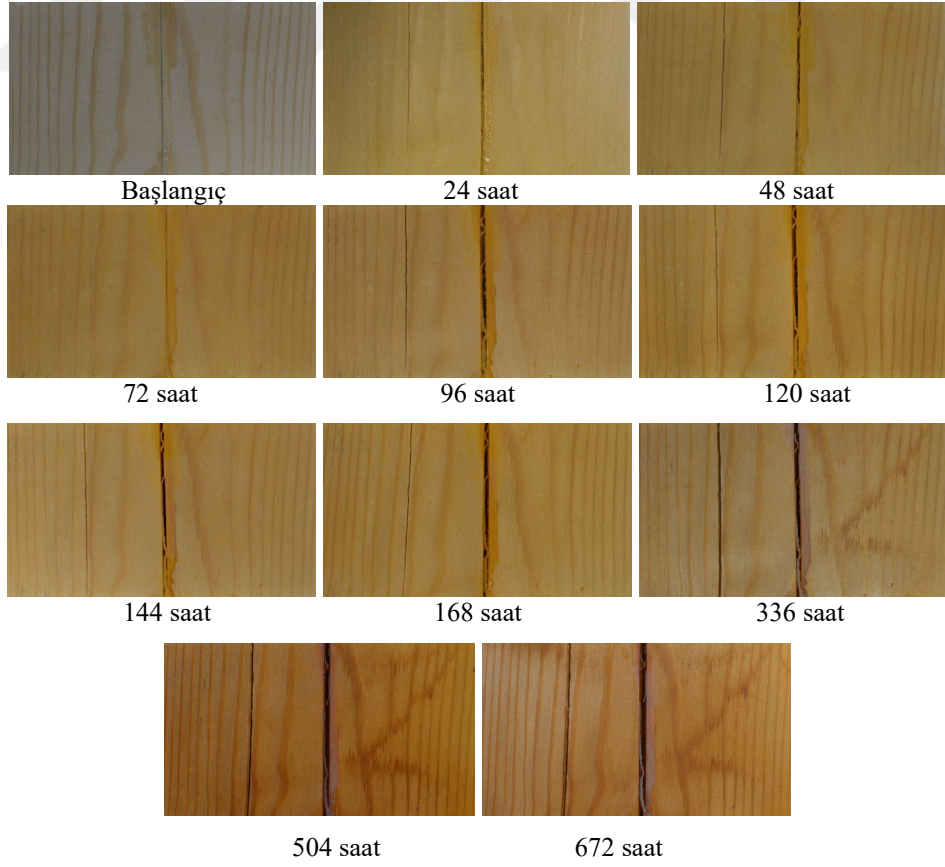
Şekil 4.8: Pridin + DMF grubu 672 saat UV boyunca yüzey değişimleri



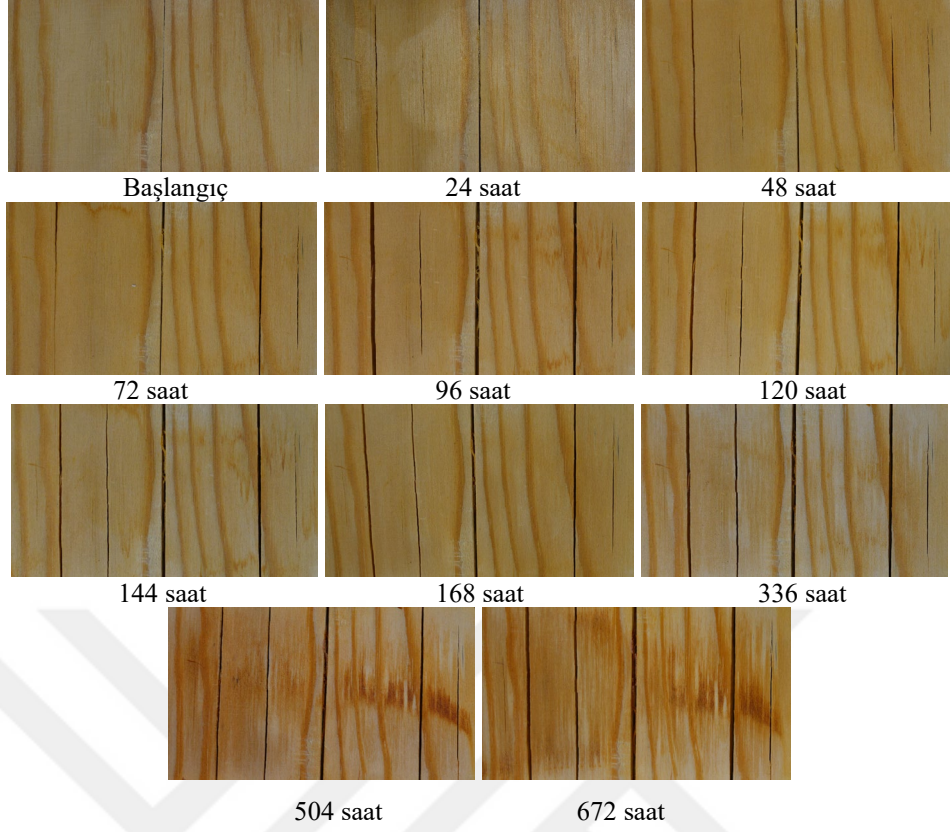
Şekil 4.9: DMF grubu 672 saat UV boyunca yüzey değişimleri



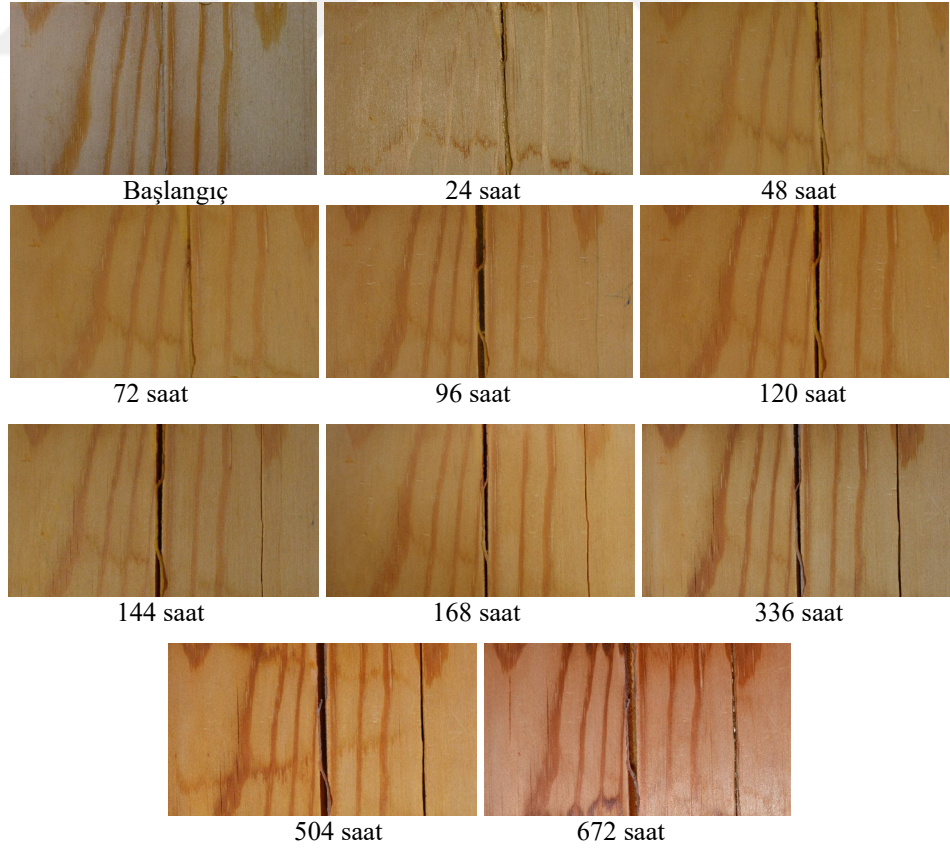
Şekil 4.10: Tosilasyon grubu 672 saat UV boyunca yüzey değişimleri



Şekil 4.11: Polistiren grubu 672 saat UV boyunca yüzey değişimleri



Şekil 4.12: Polikaprolakton grubu 672 saat UV boyunca yüzey değişimleri



Şekil 4.13: Referans grubu 672 saat UV boyunca yüzey değişimleri

4.3.3 Yüzey pürüzlülüğü

Çizelge 4.2: Modifikasyon sonrası yüzey pürüzlülüğü testi sonuçları

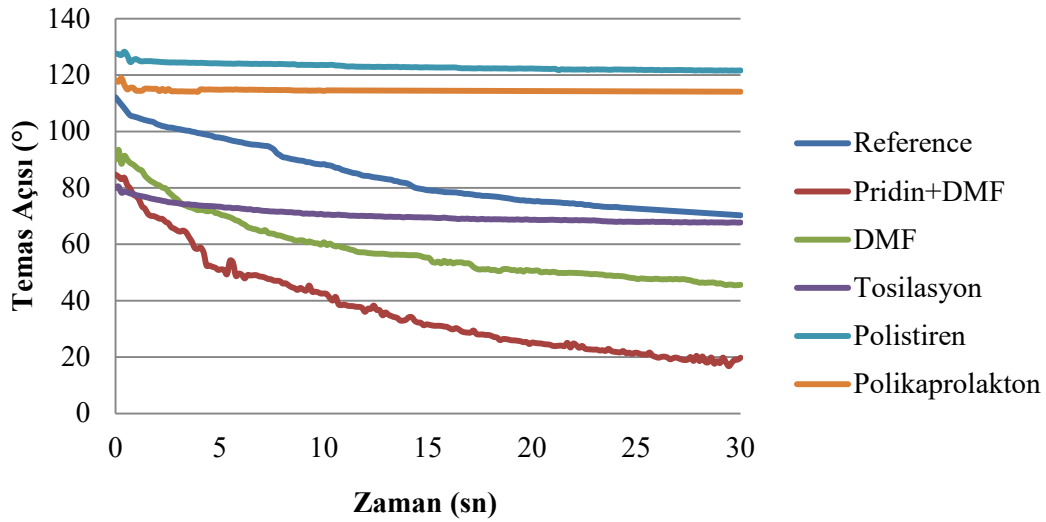
Süre (Saat)	Modifikasyon Türü																		
	Piridin+DMF			DMF			Tosilasyon			Polistiren			Polikaprolakton			Referans			
	Ra	Ry	Rz	Ra	Ry	Rz	Ra	Ry	Rz	Ra	Ry	Rz	Ra	Ry	Rz	Ra	Ry	Rz	
0	X Std	2,793 (0,365)	3,628 (0,492)	20,717 (2,965)	2,530 (0,623)	3,290 (0,817)	18,512 (4,205)	3,346 (0,463)	4,284 (0,596)	23,550 (3,183)	3,051 (0,333)	3,918 (0,407)	20,966 (2,271)	2,771 (0,597)	3,597 (0,881)	18,702 (3,442)	2,587 (0,291)	3,286 (0,344)	18,034 (1,614)
24	X Std	5,016 (0,902)	6,501 (1,364)	29,653 (3,617)	4,037 (0,673)	5,166 (0,858)	26,818 (4,606)	4,437 (0,623)	5,585 (0,799)	29,751 (3,992)	4,067 (0,572)	5,234 (0,796)	26,629 (3,343)	3,727 (0,806)	4,649 (0,994)	24,217 (4,645)	4,349 (0,639)	5,384 (0,712)	26,090 (2,968)
48	X Std	4,905 (0,852)	6,225 (1,112)	30,322 (4,468)	4,028 (0,641)	5,168 (0,858)	26,893 (4,912)	4,390 (0,705)	5,605 (0,940)	29,498 (5,421)	4,216 (0,598)	5,372 (0,872)	26,926 (3,492)	5,009 (0,813)	6,096 (0,826)	29,365 (3,863)	4,357 (0,989)	5,263 (0,860)	27,173 (5,460)
72	X Std	5,156 (0,530)	6,529 (1,563)	32,377 (3,322)	3,683 (0,591)	4,636 (0,760)	23,590 (3,633)	4,288 (0,703)	5,435 (0,850)	28,472 (4,910)	4,188 (0,389)	5,339 (0,594)	27,266 (3,017)	4,713 (0,666)	5,959 (0,747)	29,224 (3,081)	4,530 (0,760)	5,554 (0,846)	27,475 (4,136)
96	X Std	4,916 (0,683)	6,300 (0,885)	31,873 (3,412)	3,687 (0,994)	4,578 (0,980)	25,532 (4,384)	4,599 (0,952)	5,680 (0,823)	32,741 (6,198)	3,943 (0,547)	5,046 (0,756)	26,561 (3,980)	4,425 (0,449)	5,664 (0,585)	29,251 (3,048)	4,436 (0,613)	5,558 (0,831)	27,528 (3,458)
120	X Std	4,635 (0,886)	5,633 (0,746)	28,814 (3,453)	3,717 (0,536)	4,693 (0,652)	24,381 (2,933)	4,741 (0,867)	5,421 (0,575)	31,564 (6,937)	3,806 (0,447)	4,842 (0,643)	25,241 (3,612)	4,680 (0,919)	5,646 (0,713)	29,186 (4,490)	4,509 (0,570)	5,606 (0,739)	27,549 (4,091)
144	X Std	5,266 (0,820)	6,639 (1,052)	32,652 (4,311)	3,776 (0,713)	4,721 (0,801)	24,972 (4,905)	4,495 (0,980)	5,313 (0,811)	29,143 (6,253)	4,062 (0,548)	5,209 (0,772)	26,920 (3,423)	4,507 (0,452)	5,765 (0,623)	30,040 (4,254)	4,351 (0,873)	5,312 (0,922)	26,399 (3,625)
168	X Std	4,669 (0,782)	5,849 (0,928)	32,172 (4,625)	3,817 (0,717)	4,738 (0,908)	24,184 (4,659)	4,253 (0,957)	5,148 (0,819)	28,241 (4,044)	3,891 (0,654)	4,967 (0,916)	24,863 (3,266)	4,332 (0,545)	5,638 (0,818)	27,873 (2,985)	3,993 (0,524)	4,979 (0,612)	24,533 (1,902)
336	X Std	4,553 (0,863)	5,875 (1,125)	28,617 (4,274)	4,043 (0,996)	4,792 (0,792)	26,067 (5,131)	4,485 (0,981)	5,582 (0,961)	30,071 (5,341)	3,903 (0,765)	4,868 (0,915)	25,184 (4,021)	4,442 (0,797)	5,647 (0,807)	29,918 (3,702)	4,199 (0,864)	5,375 (0,921)	28,274 (5,163)
504	X Std	4,892 (0,998)	5,871 (0,950)	29,277 (2,972)	4,204 (0,971)	5,080 (0,894)	28,474 (4,890)	4,877 (0,810)	5,989 (0,961)	34,607 (5,868)	4,256 (0,673)	5,524 (0,981)	27,965 (3,578)	4,519 (0,570)	6,090 (0,873)	32,053 (4,846)	4,191 (0,518)	5,507 (0,837)	29,089 (3,822)
672	X Std	5,187 (1,134)	6,750 (1,658)	32,126 (5,232)	4,443 (0,978)	5,378 (0,941)	31,063 (7,188)	5,877 (0,885)	7,232 (0,891)	39,785 (6,156)	4,438 (0,881)	5,352 (0,834)	29,356 (4,970)	4,947 (0,776)	6,437 (0,973)	39,492 (4,749)	4,701 (0,766)	6,120 (0,866)	33,553 (3,824)

Modifikasyon sonrası yüzey pürüzlülüğü testi sonuçları Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Çizelge 4.2’de X aritmetik ortalama değerini, s standart sapma değerini, R_a pürüzlülük değerini, R_y aritmetik sapmaların ortalama karekökü değerini ve R_z ise düzensizliklerin 10 noktalı yüksekliğinin aritmetik ortalamasını göstermektedir (Özdemir, 2017). Başlangıç ölçümleri göz önüne alındığında en düşük pürüzlülük değerleri referans örneklerinde görülmüştür. Referans örneklerine kıyas ile en yüksek pürüzlülük değeri tosilasyon grubundadır. UV yaşlandırma etkisi altında örneklerde zaman ile deforme ve çatlakların oluşması pürüzlülüğü de olumsuz yönde etkilemiş ve test saati ilerledikçe ölçümler arasında göz ile görülebilir farklar meydana gelmiştir. Başlangıç değerlerine kıyas ile 672 saat sonucunda en fazla pürüzlülük değişimi polikaprolakton grubu örneklerinde olmuştur. R_z değeri 18,702 ile referans grubu ile neredeyse aynı iken bu değer deney sonunda 39,492 ölçülmüştür. Polikaprolakton grubunu tosilasyon grubu takip etmektedir. Başlangıca göre en az değişimi ise polistiren örnekleri yaşamıştır. R_z değeri 20,966 iken son değer 29,536’dır. Bu durum polistiren grubu örneklerinde yaşlandırma sonrası diğer gruplara nazaran çatlak oluşumunun daha az olması ile açıklanabilir. Aynı şekilde solvent gruplarında da düşük değerlerde bir pürüzlülük değişimi görülmektedir.

4.3.4 Temas açısı sonuçları

Şekil 4.14’te referans, solvent kontroller ve modifikasyon örnek yüzeylerinin yapay yaşlandırma öncesinde ve sonrasında yüzeylerin hidrofobik karakterlerini incelemek için temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca her grup için 30 sn süresince başlangıç-sonuç temas açılarının farkları yüzde olarak Çizelge 4.3’te verilmiştir. UV öncesi temas açıları incelendiğinde polistiren ve polikaprolakton örneklerinin 120°-130°’lerde başlayan temas açıları 30 sn boyunca bu gelişimi korumuş ve çizelge 4.3’te gösterildiği üzere %5 civarında bir kayıpla yüksek temas açılarını muhafaza etmiştir. Temas açısı 110°’de başlayan sarıçam referans örnekleri ise 30 sn içinde 75°’ye düşmüş ve %60 kadar kayıpla suyu emdiğini göstermiştir. Modifikasyon yüzeylerinin referans ile karşılaştırıldığında hidrofobik yüzeyler olduğunu söylemek mümkündür. Diğer yandan tosilasyon örneklerinin temas açısı da referansa göre iyi olmakla birlikte başlangıca göre %20 kadar değer kaybetmiştir. Buradan hareketle tosilasyon sonrası yapılan işlemlerin kendi başına hidrofobisiteye katkısı olduğu anlaşılmaktadır. Solvent kontrol örnekleri incelendiğinde başlangıç ve sonuç temas açıları arasında %100’ü aşan fark olduğu anlaşılmaktadır. Bunun sebebinin organik

çözücülerin tek başlarına odun yapısında bir miktar değişimlere sebep oldukları, %1-2 gibi ağırlıklarını kaybetmeleri sonucu bir takım odun bileşenlerinin, özellikle bir miktar lignin ve hemiselülozları uzaklaştırmalarının yüzeylerin hidrofobitesini azalttığı anlaşılmaktadır.

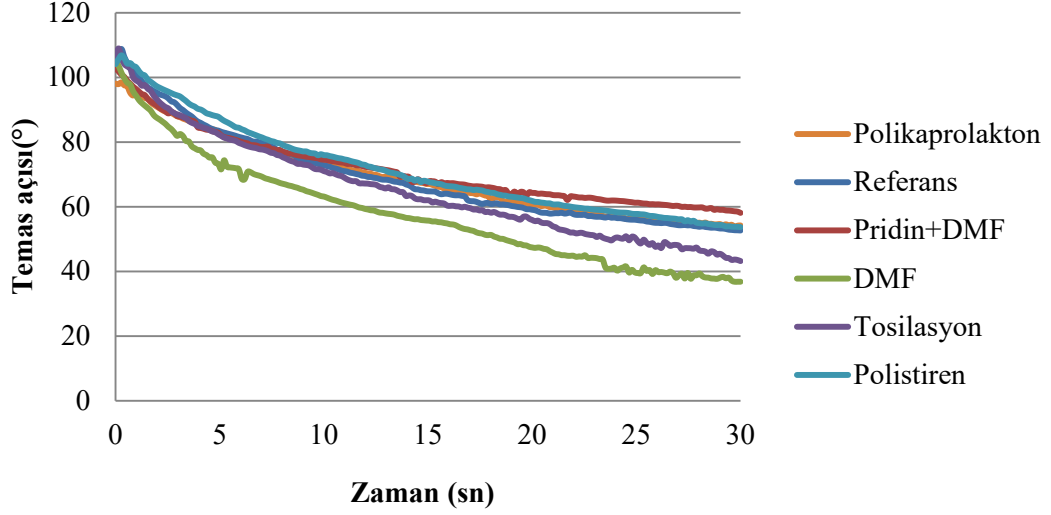


Şekil 4.14: UV öncesi örneklerin temas açısı(°) sonuçları

Çizelge 4.3: UV öncesi örneklerin 30 sn süresinde temas açısı farkları(%)

Yapay Dış Ortam Testi Öncesi Temas Açısı Farkı(%)					
Referans	Pridin+DMF	DMF	Tosilasyon	Polistiren	Polikaprolakton
59,5	328,1	97,3	18,1	5,0	3,5

Şekil 4.15 inceleniğinde ise UV sonrası referans, solvent kontrol ve modifikasyon örnek yüzeylerinin hidrofobitesini arasında farkın çok azaldığı görülmektedir. Referans sarıçam yüzeyinin 30 sn'lik deneyde başlangıç-sonuç temas açısı farkı %100 iken bu durumun diğer örnek grupları için de benzer olduğu görülmektedir. Modifikasyon örneklerinin UV öncesinde hidrofobik yüzeylerken UV sonrasında su emer hale gelmelerinin nedenini oluşturan yüzey çatlakları olarak açıklanabileceği gibi, yüzeyde hidrofobiklik sağlayan maddelerin de yıkanması veya UV sonucu bozunması da buna sebep olabilir. Ancak UV sonrası yapılan ATR-FTIR analizlerinde özellikle polikaprolaktonun UV sonrasında bile yüzeyde bulunduğu görülmüştür. Bu sebeple oluşan mikro ve makro çatlakların bu sonucu doğurduğu söylenebilir.



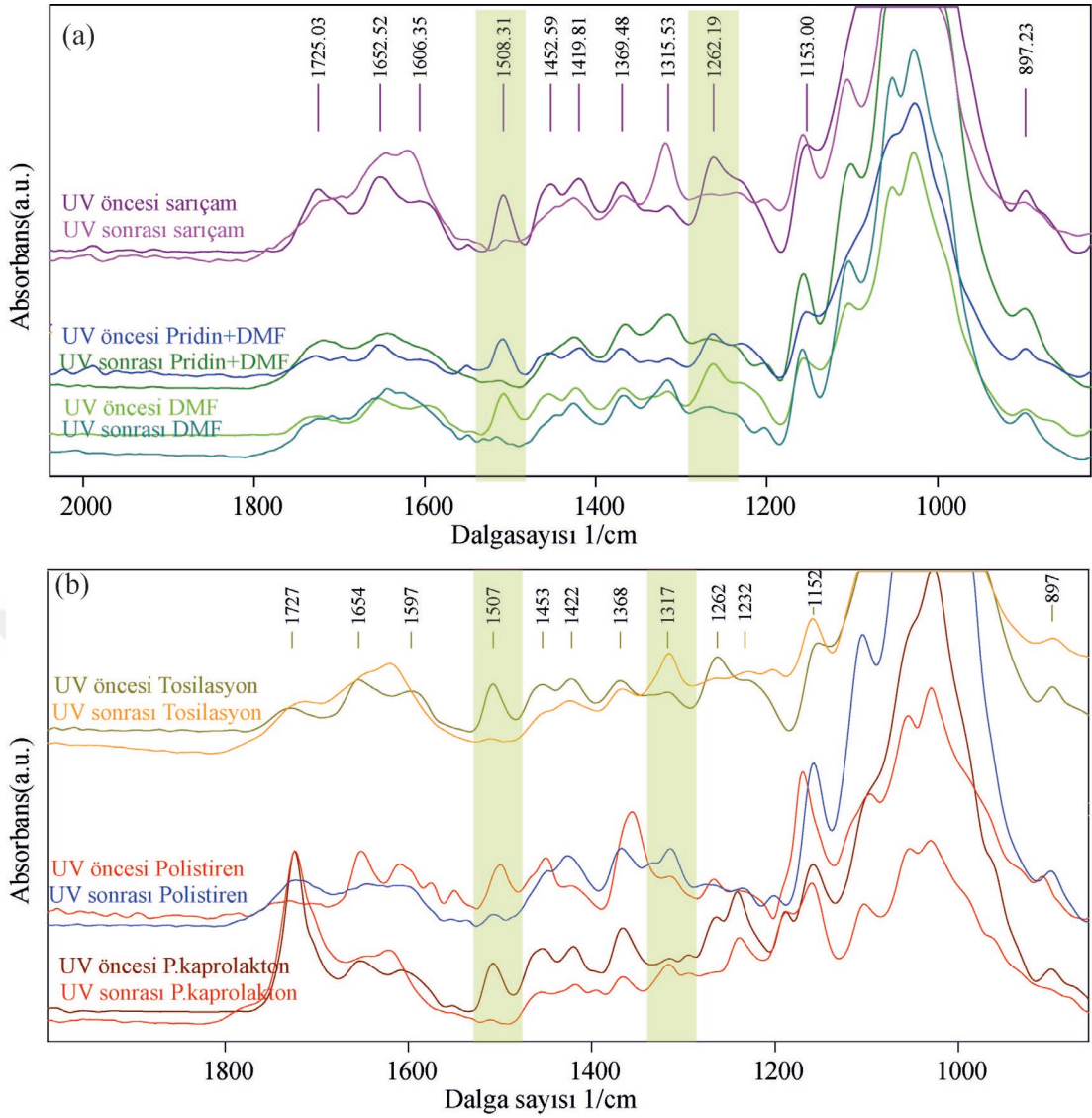
Şekil 4.15: UV sonrası örneklerin temas açısı(°) sonuçları

Çizelge 4.4: UV sonrası örnekelerin 30 sn süresinde temas açısı farkları(%)

Yapay Dış Ortam Testi Sonrası Temas Açısı Farkı					
Reference	Pridin+DMF	DMF	Tosilasyon	Polistiren	Polikaprolakton
102,5	77,0	185,8	144,4	93,9	80,9

4.3.5 ATR - FTIR

Yapay yaşlandırma sonrası, modifikasyon örneklerinin yüzeylerinde gerçekleşen kimyasal değişimleri görmek amacıyla ATR-FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.16'da ilgili spektra gösterilmiştir. Yapay yaşlandırma sonucu özellikle parmak izi bölgesinde kimyasal değişimler çokça gözlenebildiği için bu bölge incelenmiştir. Yapay yaşlandırma öncesi ve sonrası referans sarıçam ve solvent kontrollerin spektrası Şekil 4.16 a'da bir arada gösterilmiştir. Referans örnek ve solvent kontrol örneklerinin tümünde benzer değişimler olduğu anlaşılmaktadır. Birinci olarak 1725 cm^{-1} pik yoğunluğunun azaldığı ve bu bandın 1715 cm^{-1} 'lere doğru kaydığı gözlenebilir. Bunun sebebinin ksilenin karbonil yapılarının azalması ve serbest asitlerin ortamda çoğalması olarak açıklanmıştır (Ganne-Chédeville vd., 2011). Bununla birlikte, en şiddetli değişimin UV sonrası 1508 cm^{-1} ve 1262 cm^{-1} bandlarının kaybolması ve yoğunluğunun azalması olduğu söylenebilir. Bunun sebebinin ise lignin alifatik halkalarının kopması ve yüzeyden lignin uzaklaşması olarak tanımlamak mümkündür (Faix, 1992). 1315 cm^{-1} bandındaki yoğunluk artışı da UV ışığının yapısal değişimler yapması kondens yapıları oluşturması olarak anlatılmıştır (Faix, 1992).



Şekil 4.16: Yapay yaşlandırma (UV) öncesi ve sonrası referans-solvent kontrol (a) ve modifikasyon örneklerinin (b) FTIR spektrası.

Modifikasyon örneklerine bakıldığında ise tosilasyon ve polikaprolakton gruplarında 1508 cm^{-1} bandının neredeyse yok olmasıyla ligninin tamamen yapısının bozulduğunu söylemek mümkündür. Diğer yandan polistiren grubunda lignin bozulmasının bir miktar daha az olabileceğine gösterebilecek tek bulgu yine 1508 cm^{-1} tamamen değil, kısmen yoğunluğunun azalması olarak söylenebilir. Diğer yandan tosilasyon ve polistiren örneklerinde 1317 cm^{-1} bandı yine kuvvetli bir şekilde oluşurken, polikaprolakton grubunda bu oluşum zayıf kalmıştır. En dikkat çekici nokta ise modifikasyon örneklerinin yüzeylerinde katkı yapılan kimyasalların varlığı konusu olmakla birlikte, özellikle polikaprolakton grubunun UV yaşlandırma sonrasında bile yoğun bir şekilde yüzeyde tutunduğu $\text{C}=\text{O}$ (1723 cm^{-1}) gerilme titreşiminin yaptığı yoğun pikten anlaşılmaktadır.

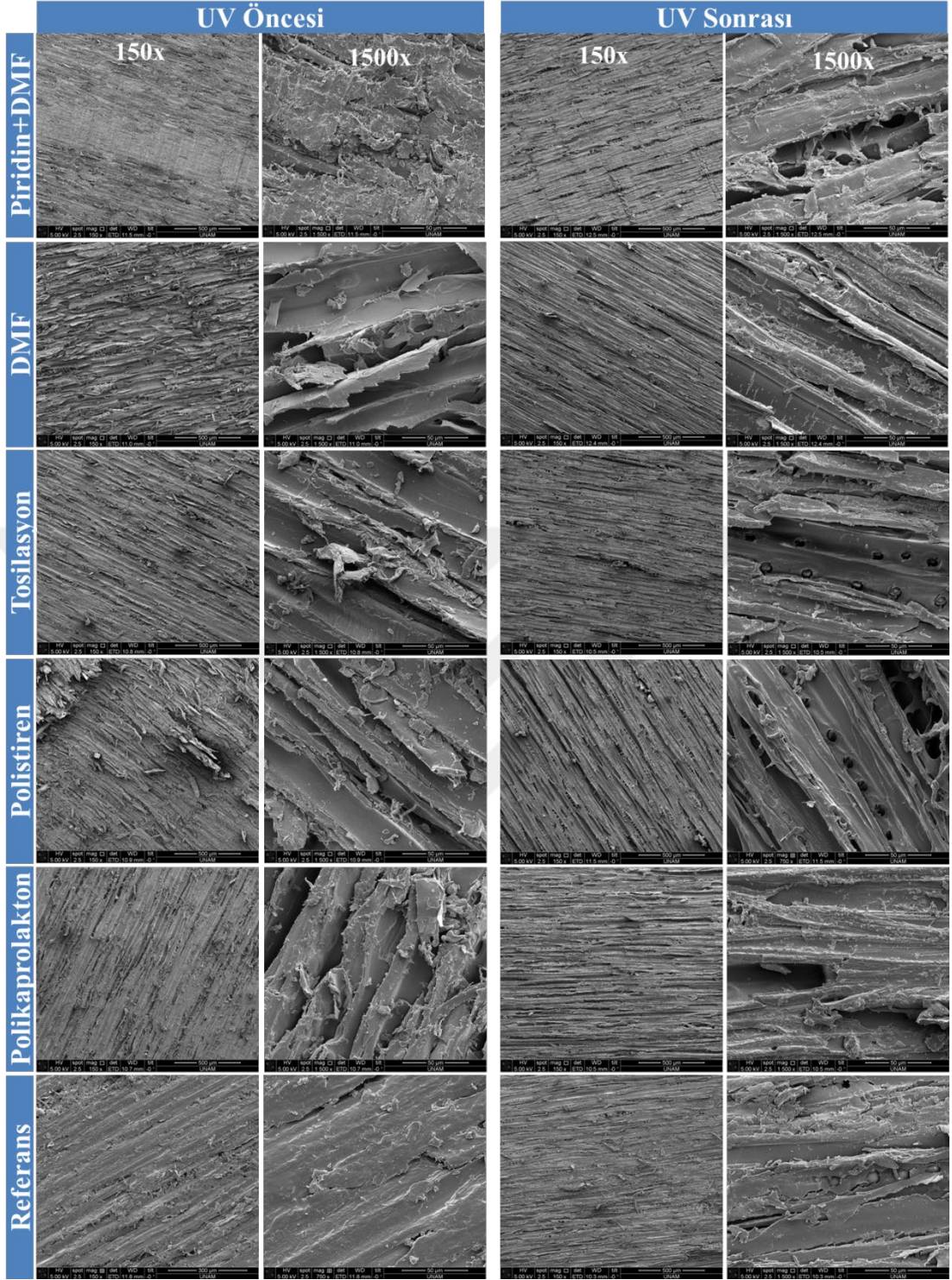
4.3.6 Morfolojik değişimler

Literatürde iğne yağraklı ağaç odunlarında yapay yaşlandırma sonrasındaki bozunmanın ilk belirtisi, ilkbahar odunu traheitlerinin radyal çeperlerindeki kenarlı geçitlerin genişlemesi olarak rapor edilmiştir. Bu genişlemeleri yüzeyde mikro çatlaklar takip etmekte ve suyun etkisi ile bu mikroçatlaklar büyümektedir (Feist ve Hon, 1984; Hon, 2001). Hon (2001) ve Temiz (2005) UV etkisinin odun yüzeyinde neden olduğu degradasyonun ultramikroskopik açıdan değerlendirilebilmesi için 500 saat üzerinde bir yaşlandırma test süresinin gerekli olduğunu belirtmiştir.

Şekil 4.17’de referans, solvent kontrol ve modifiye örneklerin mikroanalizini yapmak üzere SEM görüntüleri gösterilmektedir. Referans örneklerinde yaşlandırma testi sonrasında mikroçatlak oluşumu gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda mikroçatlakların S2 tabakasının fibril açısındaki çekme gerilimlerinden kaynaklandığı bildirilmiştir (Feist ve Hon, 1984; Hon 2001).

Solvent grubundaki örneklerde modifikasyon işlemi sonrasında yüzeyde liflenme görülmüş, yaşlandırma sonrasında beklenenin tam tersi olarak yüzeyler daha düzgün bir görünüm almıştır. Bu durum suyun döngüsünde örnek yüzeylerinden partiküler maddelerin ve bozunma ürünlerinin yıkanarak uzaklaşması nedeniyle gözlenmiş olabileceği düşünülmektedir. Yaşlandırma sonrası küçük mikroçatlaklar yoğun olmamakla birlikte gözlenmiştir.

Tosilasyon işleminde de yüzeyde küçük mikroçatlaklara denk gelinmiştir. Polistiren ve polikaprolakton modifikasyonlarında mikroçatlaklar belirgin olarak gözlenmemiştir. Bu durum kullanılan kimyasalın odun yüzeylerini daha kararlı hale getirerek UV etkisine karşı odunu daha iyi koruduğunu göstermektedir. Polikaprolaktonda yaşlandırma sonrası görülen derin çatlakların polikaprolaktonunun yapı içine derinlemesine yerleşmesiyle ilgili olabileceği, yaşlandırma testinde polimerik yapının sıcaklık ve su etmenleri de gözününe alındığında odun yapısında mekanik stres oluşumuna sebebiyet vermesi nedeniyle çatlak sayısının ve miktarının artmış olabileceği düşünülmüştür.



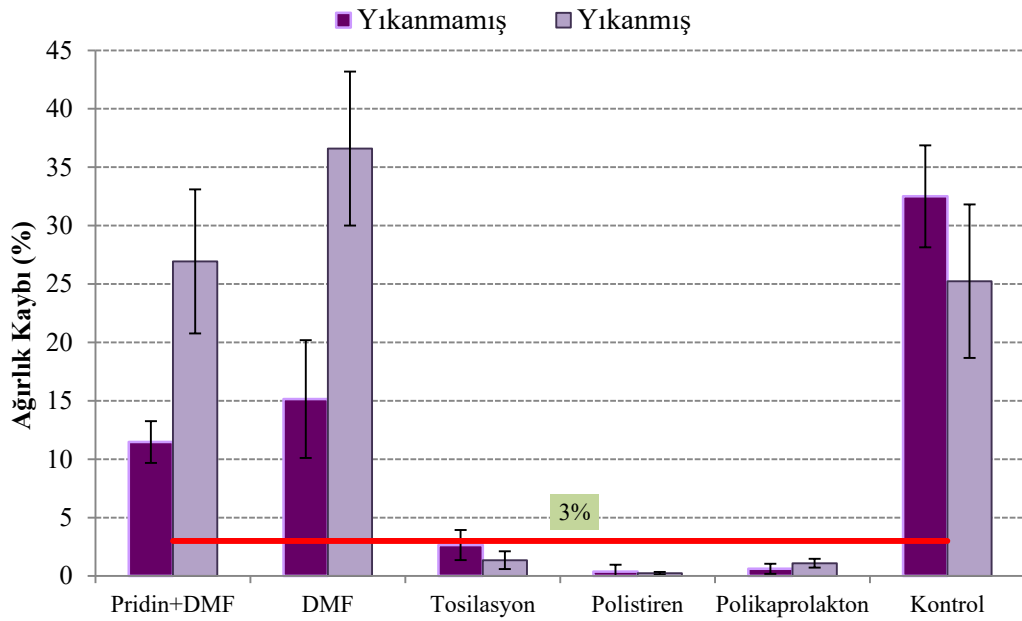
Şekil 4.17: Yapay yaşlandırma sonrası örneklerin SEM görüntüleri

4.4 Mantar Çürüklük Testi Sonuçları

C. puteana mantarına maruz bırakılan örneklerde EN113 standartına göre, Şekil 4.18'de de belirtildiği üzere %3'ün altında olması nedeniyle başarılı kabul edilen tosilasyon, polistiren ve polikaprolakton ile muamele edilmiş örneklerin ağırlık

kayıplarıdır. Bu modifikasyon işlemlerinin sonucunda hem yıkanmış hemde yıkanmamış örneklerin *C. puteana* mantarına karşı dayanıklılık gösterdiği söylenebilir. Ayrıca en iyi sonuç olarak polistiren ile modifiye edilmiş grup kabul edilebilir. Beklenildiği üzere referans grubu ve solvent grubu örneklerinde yüksek ağırlık kayıpları saptanmış olup mantar dayanımına karşı başarısızlık görülmüştür.

Yıkanmamış grupta, modifiye edilen örnekler referans örneklerine kıyasla, Pridin + DMF'de %65, DMF'de %53, Tosilasyon'da %92, Polistiren'de %99 ve polikaprolakton'da %98 oranında biyolojik dayanım sağlamıştır. Yıkanmış örneklerde biyolojik dayanım Tosilasyon'da %95, Polistiren'de %99 ve polikaprolakton'da %96'dır. Pridin+DMF ve DMF'li örneklerde yıkanma deneyi sonrasında referansa kıyasla herhangi bir biyolojik dayanım sağlanmamış aksine bu örneklerde referansa kıyasla *C. puteana* mantar saldırıları daha fazla görülmüştür.



Şekil 4.18: *C. puteana* mantarına maruz bırakılan örneklerin ağırlık kayıplarındaki değişimler (%)

Basit varyans analizi sonuçları göre (Çizelge 4.5) her bir grubun modifiyeli örnekleri ile referans örneklerinin *C. puteana* sonrasındaki ağırlık kaybı değerleri arasında %95 güven düzeyi ile istatistiksel anlamda önemli farklılıklar bulunmuştur ($p < 0,05$). SNK homojenlik gruplarında harflerle ifade edilen homojenlik grupları, harf sırasına göre en yüksek ortalamadan en düşüğe doğru sıralanmıştır. Aynı harfle işaretlenmiş varyasyonlar istatistiksel açıdan farksızdır.

Çizelge 4.5: *C. puteana* mantarına maruz bırakılan örneklerin ağırlık kayıpları ve rutubet değerleri(%)

Gruplar		Yıkanmamış örnekler		Yıkanmış örnekler	
		Ağırlık Kaybı(%)	Rutubet(%)	Ağırlık Kaybı(%)	Rutubet(%)
Pridin+DMF	Ort.	11.47BC	119.00	26.94AB	93.40
	S. sapma	1.79	12.63	6.16	6.29
DMF	Ort.	15.15BC	116.14	36.60 A	121.30
	S. sapma	5.04	15.62	6.59	20.03
Tosilasyon	Ort.	2.65C	100.56	1.35C	90.36
	S. sapma	1.29	13.45	0.76	12.98
Polistiren	Ort.	0.38C	59.04	0.24C	39.03
	S. sapma	0.58	8.69	0.11	6.77
Polikaprolakton	Ort.	0.62C	84.73	1.09C	116.36
	S. sapma	0.43	16.82	0.38	19.27
Kontrol	Ort.	32.50 A	110.71	25.24AB	116.12
	S. sapma	4.37	18.02	6.57	8.37

*Homojenlik grupları, harf sırasına göre en yüksek ortalamadan en düşüğe doğru sıralanmıştır

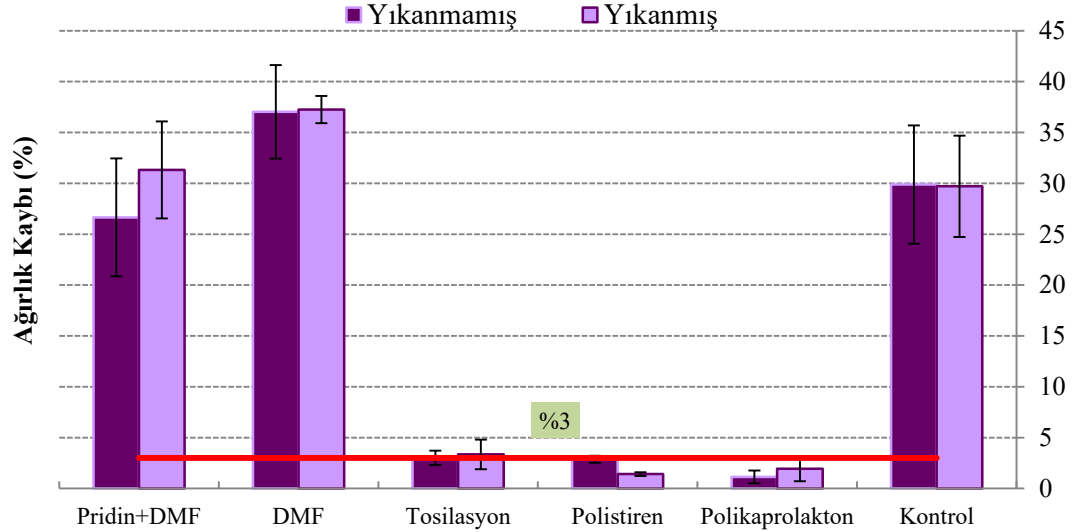
Yıkanmamış örneklerde *C. puteana* nedeniyle oluşan ağırlık kaybı değerleri, Basit Varyans Analizindeki Duncan homojenlik sonuçlarına göre, Referans > DMF = Pridin+DMF > Tosilasyon \geq Polistiren = Polikaprolakton şeklindedir (Çizelge 4.5).

Ağırlık kaybı yıkanmış örneklerde, DMF \geq Pridin + DMF = Referans > Tosilasyon = Polistiren = Polikaprolakton şeklindedir (Çizelge 4.5).

Özetle Duncan homojenlik sonuçları, solvent grupların modifiye edilen gruplardan farklılık gösterdiğini, yıkanmamış örneklerde en iyi sonucun modifikasyon işlemleri arasında polistiren ve polikaprolakton modifikasyonunda, yıkanmış örneklerde ise 3 grup modifikasyon işleminde eşit bir performansa sahip olabileceği istatistiksel açıdan bulunmuştur.

C. versicolor mantarına maruz bırakılan örneklerde, Şekil 4.19'da belirtildiği üzere EN113 standardı dikkate alınarak, tosilasyon ile modifiye edilmiş örneklerin yıkanmamış grubu, polistiren ve polikaprolakton ile modifiye örneklerin hem yıkanmış hem de yıkanmamış gruplarındaki ağırlık kaybının %3'ün altında olması nedeniyle başarılı olduğu söylenebilir. En iyi sonuç polikaprolakton ile modifiye edilmiş örneklerin hem yıkanmış hem de yıkanmamış grubu kabul edilebilir. *C. puteana* grubunda olduğu gibi referans ve solvent gruplarının yıkanmış ve yıkanmamış örneklerinde yüksek miktarda ağırlık kayıpları saptanmıştır.

C. versicolor mantarına karşı bazı gruplar %3'den daha fazla ağırlık kaybı verse de modifikasyon işlemleri odunun biyolojik dayanımını referans örneklerine kıyasla arttırmıştır. Yıkanmamış grupta, modifiye edilen örnekler referans örneklerine kıyasla Pridin+DMF'de %11, Tosilasyon'da %90, Polistiren'de %90 ve polikaprolakton'da %96 oranında biyolojik dayanım sağlamıştır. Yıkanmamış DMF'li örneklerde referans örneklerine kıyasla %24 oranında daha fazla ağırlık kayıpları bulunmuştur. Yıkanmış örneklerde biyolojik dayanım, Tosilasyon'da %89, Polistiren'de %99 ve polikaprolakton'da %94'dır. Pridin+DMF ve DMF'li örneklerde yıkanma deneyi sonrasında referansa kıyasla herhangi bir biyolojik dayanım sağlanmamış aksine bu örneklerde referansa kıyasla *C. versicolor* mantar saldırıları %5 ve 25 oranında daha fazla görülmüştür.



Şekil 4.19: *C. versicolor* mantarına maruz bırakılan örneklerin ağırlık kayıplarındaki değişimler (%)

Yıkanmamış örneklerde *C. versicolor* nedeniyle oluşan ağırlık kaybı değerleri, Basit Varyans Analizindeki Duncan homojenlik sonuçlarına göre, $DMF \geq Referans \geq Pridin + DMF > Tosilasyon > Polistiren = Polikaprolakton$ şeklindedir (Çizelge 4.6).

Ağırlık kaybı yıkanmış örneklerde, $DMF > Pridin + DMF = Referans > Tosilasyon > Polistiren = Polikaprolakton$ şeklindedir (Çizelge 4.6).

Özetle SNK homojenlik sonuçları, solvent grupların modifiye edilen gruplardan farklılık gösterdiğini, en iyi sonucun modifikasyon işlemleri arasında polistiren ve polikaprolakton modifikasyonunda elde edilebileceği istatistiksel açıdan bulunmuştur.

Çizelge 4.6: *C. versicolor* mantarına maruz bırakılan örneklerin ağırlık kayıpları ve rutubet değerleri(%)

Gruplar		Yıkanmamış örnekler		Yıkanmış örnekler	
		Ağırlık Kaybı(%)	Rutubet(%)	Ağırlık Kaybı(%)	Rutubet(%)
Pridin+DMF	Ort.	26.65B	104.76	31.32AB	137.26
	S. sapma	5.80	3.88	4.77	34.44
DMF	Ort.	37.03A	181.14	37.25 A	174.64
	S. sapma	4.59	14.55	1.33	14.89
Tosilasyon	Ort.	3.01C	146.41	3.35C	94.24
	S. sapma	0.71	13.45	1.46	3.33
Polistiren	Ort.	2.86C	32.12	1.41C	34.87
	S. sapma	0.35	5.67	0.18	6.71
Polikaprolakton	Ort.	1.14C	92.55	1.94C	81.15
	S. sapma	0.63	17.13	1.23	16.38
Referans	Ort.	29.88AB	160.31	29.71AB	168.31
	S. sapma	5.82	13.87	4.98	19.09

*Homojenlik grupları, harf sırasına göre en yüksek ortalamadan en düşüğe doğru sıralanmıştır

Mantar deneyleri sonucunda her iki modifikasyon işleminin de ahşabı mantarlara karşı koruyabilme özelliğinin olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumun, hücre çeperlerini dolduran polimerlerin nem alımını engellediği ve mantar oluşumu için gerekli ortamın oluşmadığı düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Polistiren ve polikaprolakton modifiyeli sarıçam örneklerine mantar çürüklük testi, UV yaşlandırma işlemi uygulanmış, fiziksel ve kimyasal değişimleri incelenmiştir. Modifikasyon işlemleri sonucunda en yüksek ağırlık ve hacim artışı polistiren modifikasyonunda meydana gelmiştir. En az artış ise solvent modifikasyonlarında gerçekleşmiştir.

Referans sarıçam örneklerinin litaretürde %15 ile %20 aralığında şişme gösterdiği bilinmektedir. Polistiren ve polikaprolakton işlemlerinde hidrofobiklik sağlandığından dolayı buna paralel olarak da en az şişme oranı bu iki modifikasyon yönteminde gözlemlenmiştir. Yine yapılan testler ışığında ASE(daralma katsayısı) en yüksek polikaprolakton modifikasyonunda görülmüştür. Şişme ve su alma oranları da modifikasyon örneklerinde büyük oranda azaldığı saptanmıştır.

UV yaşlandırma işlemi 672 saatte gerçekleşmiş olup örneklerdeki renk değişimleri, yüzey pürüzlülüğü değişimi, temas açısı sonuçları, ATR-FTIR kimyasal değişimleri ve SEM görüntüleri ayrı ayrı incelenmiştir. Yaşlandırma işlemi sonucunda malzemelerde göz ile görülebilir bir renk değişimi ortaya çıkmış ve en fazla renk değişimi referans örneklerinde görülmüştür. En az renk değişimini polikaprolakton modifikasyonu ait örneklerde gözlenmiştir. Yine aynı paralellikte pürüzlülük değeri başlangıçta en az referans örneklerindeyken 672 saat sonucunda en az değişim polistiren modifiyeli örneklerde saptanmıştır. Yüzey çatlakları ve deformelerin bir hayli fazla olduğu örneklerde, temas açısı sonuçlarına göre su emme yönelimi olduğu görülmüştür. Fakat yapılan ATR – FTIR testi ile modifikasyonun başarılı olduğu ve UV yaşlandırma işlemi sonrasında bile polimerlerin yüzeyde tutunduğu belirlenmiştir. SEM görüntüleri de diğer bulguları destekler nitelikte olup bu tezi desteklemektedir.

Diğer yandan örneklerin dış ortamda biyolojik dayanımlarını test etmek için mantar çürüklük testleri yürütülmüştür. Burada *C. puteana* ve *C. versicolor* mantarları gibi

iki agresif mantar türü kullanılmış olup deney örneklerinin bu türlere karşı dayanımı olup olmadığı incelenmiştir. Tüm modifikasyon örneklerinde referans ve solvent gruplarına kıyas ile çok düşük bir ağırlık kaybı görülmüştür. Hatta bu oran yüzde 3 değerinin altında olduğundan yüksek başarı elde edildiği söylenebilmektedir.

Bilindiği üzere günümüze kadar olan süreçte ahşap modifikasyon yöntemlerine alternatif olarak çok sayıda yöntem üzerine çalışmalar yapılmakta olup bu çalışmalar hala artarak devam etmektedir. Gerçekleştirilen işlemler, yapılan testler ve yazılan bu tez ışığında her geçen gün kısıtlamalara ve çevresel baskılara maruz kalan geleneksel emprenye maddelerine alternatif olabilme niteliği taşıyan 2 yeni odun modifikasyon yönteminin performansı araştırılmıştır. Sonuç olarak yapılan araştırmalar, incelemeler ve değerlendirilen veriler ışığında yıkanma özelliği göstermeyen, etkili ve kalıcı çevre dostu yöntemler geliştirilmesine katkı sağlanmıştır. Ayrıca bulunan verilerin ve yapılan araştırmaların ileriye yönelik çalışmalarına bir bilimsel alt yapı hazırlayacağı ön görülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Altuntaş, E.** (2008). *Borlu Polimer-Odun Kompozitleri* (Yüksek lisans tezi), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Anderson, E.L., Pawlak, Z., Owen, N.L., Feist, W.C.** (1991). Infrared studies of wood weathering. Part I: Softwoods, *Applied Spectroscopy*, 45 (4), 641–647.
- ASTM D 2244 standard practice for calculation or color tolerances and color differences from instrumentally measured color coordinates.** (2011). West Conshohocken, PA.
- ASTM D 358 standard on specification for wood to be used as panels in weathering test of coating.** (2006). West Conshohocken, PA.
- ASTM G154-12 standard on practice for operating fluorescent ultraviolet (uv) lamp apparatus for exposure of nonmetallic materials.** (2012). West Conshohocken, PA.
- Balaban, M.** (2003). *Orman ürünleri kimyası ders notları*, Basılmamış.
- Beckers, E. ve Bongers, F.** (2003). Mechanical properties of acetylated solid wood treated on pilot plant scale, *The First European Conference on Wood Modification*, (ss.120-130). Ghent, Belçika, Nisan 3-4.
- Bozkurt, A., Göker, Y., Erdin, N.** (1993). Emprenye tekniği. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 425, 3779.
- Burgert, I., Cabane, E., Zollfrank, C., Berglund L.** (2015). Bio-inspired functional wood-based materials hybrids and replicates, *International Materials Review*, 60 (8), 431-450.
- Cabane, E., Burgert, I., Keplinger, T.** (2015). *World Patent No. WO 2015103713 A1*. Zurich, Vorderberg, E. BLUM & CO. AG.
- Cabane, E., Keplinger, T., Merk, V., Hass, P., Burgert, I.** (2014). Renewable and functional wood materials by grafting polymerization within cell walls, *ChemSusChem*, 7 (4), 1020-1025.
- Chang, H.T., Chang, S.T.** (2006). Modification of wood with isopropyl glycidyl ether and its effects on decay resistance and light stability, *Bioresource Technology*, 97, 1265–1271.
- Chang, S.T., ve Chang, H.T.** (2001). Comparisons of the photostability of esterified wood, *Polymer Degradation and Stability*, 71, 261- 266.
- Cook, A. G., Janetos, A. C., Hinds, W. T.** (1990). Global effects of tropical deforestation towards an integrated perspective. *Environmental Conservation*, 17 (3), 201-212.
- Deka, M. & Saikia, C. N.** (2000). Chemical modification of wood with thermosetting resin effect on dimensional stability and strength property. *Bioresource Technology*, 73, 179-181.

Dellus, V., Mila, I., Scalbert, A., Menard, C., Michon, V., du Penhoat, C. L. H. (1997). Douglas-fir polyphenols and heartwood formation. *Phytochemistry*, 45 (8), 1573-1578.

Devi, R. R., Ali I., Maji, T. K. (2003). Chemical modification of rubber wood with styrene in combination with a crosslinker effect on dimensional stability and strength property. *Bioresource Technology*, 88, 185-188.

Donath, S., Militz, H., Mai, C. (2004). Wood modification with alkoxyxilanes. *Wood Science and Technology*, 38 (7), 555-566.

EN 113:1980 standard on wood preservatives. Test method for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes. Determination of the toxic values. (1980). rue de Stassart 36, B-1050, Brussels.

EN 84:1997 standard on wood preservatives. Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing. Leaching procedure. (1997). rue de Stassart 36, B-1050, Brussels.

Ermeidan M. (2014). *Chemical modification of wood cell walls*. (Doktora tezi), The University of Postdam, Potsdam, Germany.

Ermeidan, M. A., Cabane, E., Gierlinger N., Koetz J., Burgert I. (2014). Improvement of wood material properties via insitu polymerization of styrene into tosylated cell walls, *RSC Advances*, 4 (25), 12981-12988.

Ermeidan, M. A., Cabane, E., Hass, P., Koetz J., Burgert I. (2014). Fully biodegradable modification of wood for improvement of dimensional stability and water absorption properties by poly(ϵ -caprolactone) grafting into the cell walls, *Green Chemistry*, 16, 3313-3321.

Ermeidan, M. A., Cabane, E., Masic, A., Koetz, J., Burgert I. (2012). Flavonoid insertion into cell walls improves wood properties, *Applied Materials and Interfaces*, 4, 5782–5789.

Evans, P. D., Owen, N. L., Schmid, S., Webster R. D. (2002). Weathering and photostability of benzoylated wood, *Polymer Degradation and Stability*, 76, 291–303

Evans, P., Chowdhury, J.M., Mathews, B., Schmalzl, K., Ayer, S., Kiguchi, M., Kataoka, Y. (2005). *Weathering and surface protection of wood, Handbook of environmental degradation of materials*. Myer Kutz Associates. Inc., Delmar, NY, USA.

Evans, P.D., Wallis, A.F.A., Owen N.L. (2000). Weathering of chemically modified wood surfaces, *Wood Science and Technology*, 34, 151-165.

Faix, O. (1992). *Fourier transform infrared spectroscopy. In: Methods in Lignin Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

Feist, W. C. & Hon, D. N. S. (1984). *Chemistry of weathering and protection. In: The Chemistry of Solid Wood*, Advances in Chemistry Series 207. Washington, DC.

Fengel, D. & Wegener, G. (1984). *Wood chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, Berlin ve New York.

Ferraz, A., Baeza, J., Rodriguez, J., Freer, J. (2000). Estimating the chemical composition of biodegraded pine and eucalyptus wood by DRIFT spectroscopy and multivariate analysis, *Bioresource Technology*, 74, 201–212.

- Ganne-Chédeville, C., Jääskeläinen, A., Froidevaux, J., Hughes, M., Parviz, N.** (2011). Natural and artificial ageing of spruce wood as observed by FTIR-ATR and UVR Spectroscopy, *Holzforschung*, 66 (2), 163-170.
- Gilardi, G., Abis, L., Gass, A.E.G.** (1995). Carbon-13 CP/MAS solid-state NMR and FT-IR spectroscopy of wood cell wall biodegradation, *Enzyme and Microbial Technology*, 17, 268–275.
- Guo, H., Fuchs, P., Casdorff, K., Michen, B., Chanana, M., Hagendorfer, H., Romanyuk, E., Burgert I.** (2017). Bio-inspired superhydrophobic and omniphobic wood surfaces, *Advanced Materials Interfaces*, 4, 1600289.
- Hasler, N., Werth, D., Avissar, R.** (2009). Effects of tropical deforestation on global hydroclimate A multimodel ensemble analysis, *Journal of Climate*, 22 (5), 1124-1141.
- Hill, C. A. S.** (2006). *Wood modification chemical, thermal and other processes*, John Wiley & Sons, Chichester, England; Hoboken, NJ.
- Hill, C.A.S., Hale, M.D., Ormondroyd, G.A., Kwon, J.H., Forster, S.C.** (2006). Decay resistance of anhydride-modified Corsican pine sapwood exposed to the brown rot fungus *Coniophora puteana*, *Holzforschung*, 60, 625–629.
- Hillis, W. E.** (1971). Distribution, properties and formation of some wood extractives, *Wood Science and Technology*, 5 (4), 272-289.
- Homan, J. & Jorissen J. M.** (2004). Wood modification developments, *HERON*, 49 (4), 361-386.
- Hon, D.N.S. & Chang, S.T.** (1984). Surface degradation of wood by ultraviolet light, *Journal of Polymer Science and Polymer Chemistry*, 22, 2227-2241.
- Hon, D.N.S. & Minemura, N.** (2001). *Color and discoloration. In: Wood and Cellulosic Chemistry*, Marcel Dekker: New York and Basel.
- Honghang, C.** (2014). *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*, Chemical Industry Press, Beijing and Springer Science Business Media, Dordrecht.
- Irbe, I., Andersone, I., Andersons, B., Noldt, G., Dizhbite, T., Kurnosova, N., Nuopponen, M., Stewart, D.** (2011). Characterisation of the initial degradation stage of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) sapwood after attack by brown-rot fungus *Coniophora puteana*, *Biodegradation*, 22, 719–728.
- Kaboorani, A., Blanchet, P.** (2014). Treatment of fast-growing poplar with monomers using in situ polymerization. Part II: static and dynamic mechanical properties; thermal stability, *Bioresources*, 9 (3), 4392-4409.
- Kartal, S.N., Yoshimura, T., Imamura, Y.** (2004). Decay and termite resistance of boron-treated and chemically modified wood by in situ co-polymerization of allyl glycidyl ether (AGE) with methyl methacrylate (MMA), *International Biodeterioration & Biodegradation*, 53, 111 – 117.
- Keplinger, T., Cabane, E., Chanana, M., Hass, P., Merk, V., Gierlinger, N., Burgert, I.** (2015). A versatile strategy for grafting polymers to wood cell walls, *Acta Biomaterialia*, 11, 256-263.
- Kielmann, B. C., Adamopoulos, S., Militz, H., Mai, C.** (2014). Decay resistance of ash, beech and maple wood modified with N-methylol melamine and a metal complex dye, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 89, 110-114.

- Kokutse, A. D., Bailleres, H., Stokes, A., Kokou, K.** (2004). Proportion and quality of heartwood in Togolese teak (*Tectona grandis* Lf), *Forest Ecology and Management*, 189 (1-3), 37-48.
- Köksal, S. E., & Pekközlü, A. K.** (2016). Sarıçam (*Pinus sylvestris* L), karaçam (*Pinus nigra* Arnold.) ve kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) basınç odununun mikroskopik yapısı, *Ormanlık Dergisi*, 12 (1), 72 -82.
- Krause, A., Jones, D., van der Zee, M. ve Militz, H.** (2003). Interlace treatment-wood modification with N-methylol compounds, *The First European Conference on Wood Modification*, (ss 317-327). Ghent, Belçika, Nisan 3-4.
- Kumar, A., Ryparová, P., Škapin, A. S., Humar, M., Pavlič, M., Tywoniak, J., Petrič, M.** (2016). Influence of surface modification of wood with octadecyltrichlorosilane on its dimensional stability and resistance against *Coniophora puteana* and molds, *Cellulose*, 23 (5), 3249-3263.
- Kuo, M.L., McClelland, F.F., Luo, S., Chien, P.L., Walker, R.D., Hse, C.Y.** (1988). Application of infrared photoacoustic spectroscopy for wood samples, *Wood and Fiber Science*, 20 (1), 132–145.
- Latorraca, J.V.F., Dunisch, O., Koch, G.** (2011). Chemical composition and natural durability of juvenile and mature heartwood of *Robinia pseudoacacia* L., *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 83 (3), 1059-1068
- Li, H., Zhang, Z., Song, K., Lee, S., Chun, S.J., Zhou, D., Wu, Q.** (2014). Effect of durability treatment on ultraviolet resistance strength, and surface wettability of wood plastic composite, *Bioresources*, 9 (2), 3591-3601.
- Liu, R.** (1997). *The influence of didecyldimethylammonium chloride (DDAC) treatment on wood weathering*, (Doktora tezi). The University of British Columbia, Vancouver, BC Canada.
- Mai, C., Militz, H.** (2004). Modification of wood with silicon compounds. inorganic silicon compounds and sol-gel systems: a review, *Wood Science and Technology*, 37 (5), 339-348.
- Matsua, M., Yokayama, M., Umemura, K., Sugiyama, J., Kawai, S.** (2011). Aging of wood- Analysis of color changing during natural aging and heat treatment, 65 (3), 361-368.
- Miller, R. B.** (1999). Wood handbook wood as an engineering material. General technical report FPL, GTR-113, USDA Forest Service, Forest Products Laboratory. Madison, WI.
- Moghaddam S. M.** (2015). *Wettability of modified wood*, (Doktora tezi), KTH Royal Institute of Technology, Stockholm.
- Moore, A.K., Owen, N.L.** (2001). Infrared spectroscopic studies of solid wood, *Applied Spectroscopy Reviews*, 36, 65–86.
- Muñoz, F. & Moya, R.** (2008). Moisture content variability in kiln-dried *Gmelina arborea* wood effect of radial position and anatomical features, *Journal of Wood Science*, 54 (4), 318.
- Nemoto, H.** (1998). Enhancement of biological and physical properties of wood by boric acid-vinyl monomer combination treatment, *Holzforschung*, 52, 667–672.

- Özdemir, F., Yıldırım, S.** (2017). Yüzey işlem uygulanmış orta yoğunluklu lif levhanın(MDF) yüzey pürüzlülüğü üzerine araştırma, *Turkish Journal of Wood Science*, 1 (1), 85-92.
- Pandey, K.K., Pitman, A.** (2004). Examination of the lignin content in a softwood and a hardwood decayed by a brown-rot fungus with the acetyl bromide method and Fourier transform infrared spectroscopy, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42, 2340–2346.
- Pandey, K.K., Pitman, A.J.** (2003). FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52, 151 – 160.
- Pereira, H., Graça, J., Rodrigues Jr.** (2003). *Wood chemistry in relation to quality. In: Wood quality and its biological basis.* John Wiley and Sons. Blackwell, Oxford, UK.
- Pollet, C., Jourez, B., Hebert, J.** (2008). Natural durability black locust(*Robinia pseudoacacia* L.) wood grown in Wallonia, Belgium, *Canadian Journal of Forest Research*, 38 (6), 1366-1372.
- Rowell R. & Ellis, W.** (1978). Determination of dimensional stabilization of wood using the water-soak method, *Wood and Fiber Science*, 10, 104-111.
- Rowell, R. M. & Banks, W. B.** (1985). Water repellency and dimensional stability of wood (Gen. Tech. Rep. FPL-50). Madison, WI: US Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory.
- Rowell, R. M.** (2005). *Handbook of wood chemistry and wood composites*, CRC Press, Boca Raton, Fla.
- Rowell, R.M.** (1983). Chemical modification of wood, *Commonwealth Forestry Bureau*, 6 (12), 363-381.
- Rowell, R.M., Simonson, R., Tillman. A.M.** (1986). Dimensional stability of particleboard made from vapor-phase acetylated pine wood chips, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1, 11-17.
- Salmen, L. & Burgert, I.** (2009). Cell wall features with regard to mechanical performance, *Holzforschung*, 63 (2), 121-129.
- Skaar, C.** (1988). *Hygroexpansion in wood. In Wood-water relations*, Springer-Verlag, Berlin.
- Smith, A.L., Campbell C.L., Diwakar, M.P., Hanover, J.W., Miller, R.O.** (1989). Extracts from black locust as wood preservatives: A comparison of the methanol extract with pentachlorophenol and chromated copper arsenate, *Holzforschung*, 43, 293-296.
- Solpan, D. & Guven, O.** (1999). Preservation of beech and spruce wood by allyl alcohol-based co-polymers, *Radiation Physics and Chemistry*, 54, 583–591.
- Starr, T., Harper, D.P., Rials, T.G.** (2015). Treatment of fast-growing poplar with monomers using in situ polymerization. Part II: static and dynamic mechanical properties; thermal stability, *Bioresources*, 10 (1), 956-969.
- Suzuki, R., Matsushita, Y., Imai, T., Sakurai, M., de Jesus, J. M. H., Ozaki, S. K., Fukushima, K.** (2008). Characterization and antioxidant activity of Amazonian woods, *Journal of Wood Science*, 54 (2), 174-178.

- Tarkow, H., Stamm A. J., Erickson, E. C. O.** (1946). Acetylated wood (Report No. 1593). USDA, Forest Service, Forest Products Laboratory.
- Taylor, A. M., Gartner, B. L., Morrell, J. J.** (2007). Heartwood formation and natural durability—a review, *Wood and fiber science*, 34 (4), 587-611.
- Temiz, A.** (2005). *Benzetilmiş dış hava koşullarının emprenyeli ağaç malzemeye etkileri.* (Doktora tezi). KTU, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Temiz, A., Terziev, N., Eikenes, M., Hafren, J.** (2007). Effect of accelerated weathering on surface chemistry of modified wood, *Applied Surface Science*, 253, 5355-5362.
- Temiz, A., Yildiz, U.C., Aydin, I., Eikenes, M., Alfredsen, G., Colakoglu, G.** (2005). Surface roughness and color characteristics of wood treated with preservatives after accelerated weathering test, *Applied Surface Science*, 250, 35-42.
- Timar, M. C., Pitman, A., Mihai, M. D.** (1999). Biological resistance of chemically modified aspen composites, *International Biodeteriorion & Biodegradation*, 43, 181-187.
- Trey, S., Netrval, J., Berglund, L., Johansson, M.** (2010). Electron-beam-initiated polymerization of poly(ethylene glycol)-based wood impregnants, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2, 3352–3362.
- Tsoumis, G.** (1991). *Science and technology of wood-structure, properties, utilization.* Van Nostrand Reinhold, New York, USA.
- Von Gadow, K., Pukkala, T., Tomé, M.** (2012). *Sustainable forest management.* Springer Science & Business Media.
- Wadsworth, F. H., & González, E.** (2008). Sustained mahogany (*Swietenia macrophylla*) plantation heartwood increment. *Forest ecology and management*, 255 (2), 320-323.
- Walker, J. C. F.** (2006). *Basic wood chemistry and cell wall ultrastructure. Primary Wood Processing: Principles and Practice.* Springer Netherlands.
- Weiland, J.J. & Guyonnet, R.** (2003). Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 61, 216–220.
- Williams, F. C. & Hale, M. D.** (1999). The resistance of wood chemically modified with isocyanates, *Bioresistance of Chemically Modified Wood*, 53, 230-236.
- Williams, R. S.** (2005). *Weathering of wood.* In *Handbook of wood chemistry and wood composites*, CRC Press.
- Winandy, J. & Rowell, R.** (1984). *The Chemistry of Wood Strength.* In *The Chemistry of Solid Wood*, Advances in Chemistry, Vol. 207.
- Yıldız, Ü.C.** (2005). *Odun koruma ders notları*, Basılmamış.
- Yildiz, S., Tomak, E. D., Umit, C., Ustaömer, D.** (2013). Effect of artificial weathering on the properties of heat treated wood, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 1419–1427.
- Yildiz, S., Yildiz, U.C., Tomak, E.D.** (2011). The effects of natural weathering on the properties of heat-treated alder wood, *Bioresources*, 6 (3), 2504-2521.

Zabel, R. A. & Morrell, J. J. (2012). *Wood microbiology: decay and its prevention*, Academic Press: Syracuse, NY, USA.

Zhang, J., Kamdem, P.D., Temiz, A. (2009). Weathering of copper–amine treated wood, *Applied Surface Science*, 256, 842–846.



ÖZGEÇMİŞ

Mert BABACAN
Polimer Mühendisi



KİŞİSEL BİLGİLER

Uyruk : Türkiye Cumhuriyeti

Doğum Tarihi : 11.03.1992

Doğum Yeri : Beyoğlu

EĞİTİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans : 2016-halen, **Bursa Teknik Üniversitesi**, Orman Fakültesi,
Biyokompozit Mühendisliği A.B.D

Lisans : 2009-2014, **Yalova Üniversitesi**, Mühendislik Fakültesi, Polimer
Mühendisliği - 2,53 / 4,00

Lise : 2004-2008, **Balıkesir Gönen Anadolu Lisesi**, 78/100

MESLEKİ DENEYİM

10.2016-10.2018 : Bursa Teknik Üniversitesi, TÜBİTAK proje bursiyeri

03.2016-05.2016 : MKS Devo Chemical Sanayi Ticaret Ltd. Şti,
Laboratuvar Mühendisi, Balıkesir

11.2014-10.2015 : Tepe Kimya Sanayi Ticaret Ltd. Şti, Kalite Mühendisi/
Laboratuvar Şefi, Sakarya

08.2013 - 08.2013 : Yalova Üniversitesi Merkez Araştırma Lab.
Stajyer Mühendis, Yalova

07.2012-08.2012 : Maksimaks Plastik A.Ş, Stajyer Mühendis, Gönen-Balıkesir

YAYINLAR

- Mahmut Ali Ermeydan, Mert Babacan, Tubitak-1160578 Nolu Proje Kapsamında “A Non-Destructive Chemical Analysis of Wood Tissue: Confocal Raman Imaging of Siberian Pine”, Poster sunumu, EurasianBioChem 26-28 April 2018, Ankara.
- Mahmut Ali Ermeydan, Mert Babacan, Eylem Dizman Tomak, Tubitak-1160578 Nolu Proje Kapsamında “Durability Of A Natural Flavonoid Inserted Wood Against Various Fungi”, Tam metinli sözlü bildiri, ISFOR 19.10.2017, Isparta.

PROJELER

- TÜBİTAK 3001 Projesi – “Üç Yeni Kimyasal Odun Modifikasyonu Yönteminin Yapay Dış Ortam Koşullarına ve Mantar Çürüklüğüne Karşı Dayanım Özelliklerinin İncelenmesi”, Proje No: 1160578, Bursiyer.